

ELEKTROCHEMISCHE KINETIK

VON
Dr. KLAUS J. VETTER

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1961

К. ФЕТТЕР

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

перевод с немецкого языка
с дополнениями автора
для русского издания
под редакцией чл.-корр. АН СССР
проф. *Колотыркина Я. М.*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

МОСКВА 1967

Книга, исправленная и дополненная автором специально для русского издания, представляет собой, по сравнению с существующими руководствами и монографиями, наиболее полное, систематизированное и вместе с тем доступное изложение экспериментальных и теоретических достижений современного учения о кинетике электрохимических превращений. Монография знакомит читателя со взглядами, характерными для современной западногерманской школы электрохимиков, в том числе и с оригинальными взглядами самого автора, принадлежащего к числу ведущих представителей нового поколения этой школы и пользующегося широкой международной известностью.

Книга будет очень полезна научным и инженерно-техническим работникам, а также преподавателям и студентам, специализирующимся в области теоретической и прикладной электрохимии и коррозии металлов.

К Ф Е Т Т Е Р

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

М., Издательство «Химия», 1967 г.

856 с.

Редактор *В. И. Шеголева*

Техн. редактор *В. В. Коган*

Художник *И. А. Литвишко*

Корректоры *М. С. Хрипунова, Н. Л. Жукова*

Сдано в набор 10/XI 1966 г. Подписано к печати 10/IV 1967 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бум л 26,75. Печ. л. 53,5.

Уч.-изд. л. 52,19 Тираж 7000 экз. Цена 3 р 80 к.
Типогр. бум. № 2. БЗ № 20 — 1966 г — № 7. Заказ № 1205.
Кн. торг. инд. 2-5-2.

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник»
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Московский пр., д. 91.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Предисловие редактора к русскому изданию	16
Из предисловия автора к 1-му изданию	18
Введение	20

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Понятия и определения

§	1. Электрод, ячейка	21
§	2. Напряжение электрода и ячейки	22
§	3. Внутренний и внешний потенциалы. Поверхностный потенциал	24
§	4. Напряжение Гальвани	25
§	5. Напряжение Вольта	26
§	6. Равновесный потенциал	26
§	7. Электродная реакция и реакция ячейки	28
§	8. Анодный и катодный ток. Закон Фарадея	28
§	9. Перенапряжение, поляризация	29
§	10. Плотность тока обмена	31

Равновесный потенциал

<i>А. Термодинамические соотношения между напряжением ячейки и энергией</i>		
§	11. Изобарно-изотермический потенциал реакции и напряжение ячейки	32
§	12. Зависимость напряжения ячейки от температуры и выделение тепла в гальванической цепи. Эффект Пельтье	36
§	13. Электрохимический потенциал	38
§	14. Зависимость равновесного напряжения ячейки от давления	41
§	15. Зависимость равновесного напряжения ячейки от концентрации	42
§	16. Нормальный водородный электрод как электрод сравнения	44
<i>Б. Потенциалы ионно-металлических электродов (металл/ионы металла)</i>		
§	17. Виды ионно-металлических электродов	44
§	18. Возникновение разности потенциалов. Кинетические и термодинамические представления	45
§	19. Зависимость потенциала ионно-металлического электрода от концентрации	47
§	20. Нормальный потенциал ионно-металлического электрода	49
§	21. Концентрационные цепи с переносом	51

	Стр.
§ 22. Концентрационные цепи без переноса	53
§ 23. Электроды второго рода	56
<i>В. Окислительно-восстановительные потенциалы</i>	<i>58</i>
§ 24. Возникновение окислительно-восстановительных потенциалов	58
§ 25. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации компонентов	60
§ 26. Водородный электрод	63
§ 27. Окислительно-восстановительные потенциалы органических систем	64
<i>Г. Диффузионные потенциалы</i>	<i>70</i>
§ 28. Причина появления диффузионных потенциалов	70
§ 29. Общие положения	70
§ 30. Диффузионный потенциал при различных концентрациях одного и того же растворенного вещества	71
§ 31. Диффузионный потенциал в наиболее общем случае	72
<i>а) Уравнение Гендерсона</i>	<i>73</i>
<i>б) Уравнение Планка</i>	<i>74</i>
§ 32. Диффузионный потенциал в особых условиях	75
§ 33. Подавление диффузионного потенциала	76
<i>Д. Потенциал Доннана и межбранный потенциал</i>	<i>76</i>
§ 34. Представления о возникновении потенциалов Доннана на полупроницаемых мембранах и на ионообменных поверхностях	76
§ 35. Величина доннановой разности потенциалов	79
<i>а) 1, 1-Валентные электролиты</i>	<i>79</i>
<i>б) z_K, z_A-Валентные электролиты</i>	<i>82</i>
<i>в) Электролиты со многими растворенными веществами одинаковой валентности</i>	<i>83</i>
<i>г) Электролиты со многими растворенными веществами разной валентности</i>	<i>85</i>
§ 36. Мембранные потенциалы на ионитах	86
§ 37. Потенциалы в мембранных системах	90
§ 38. Стекланный электрод	91
§ 39. Мембранный электрод	95
Двойной электрический слой и электрокапиллярные явления	
§ 40. Теория двойного электрического слоя	96
§ 41. Экспериментальные величины емкости двойного слоя	102
§ 42. Электрокапиллярные явления	104
§ 43. Потенциалы Липпмана незаряженных электродов	110
<i>а) Экспериментальные методы определения</i>	<i>110</i>
<i>б) Потенциал Липпмана и абсолютный потенциал</i>	<i>114</i>
§ 44. Потенциалы Биллигера	116
<i>а) Экспериментальные методы определения</i>	<i>116</i>
<i>б) Теоретическое истолкование</i>	<i>117</i>
§ 45. Абсолютный потенциал	120
<i>а) Принципы вычисления</i>	<i>120</i>
<i>б) Попытки определения</i>	<i>124</i>
Л и т е р а т у р а	125

ГЛАВА 2. ТЕОРИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

§ 46. Постановка вопроса	133
§ 47. Различные виды перенапряжения	134

Перенапряжение перехода

§ 48. Определение понятий реакции перехода и перенапряжения перехода	136
§ 49. Перенапряжение перехода на окислительно-восстановительных электродах	139
а) Влияние потенциала на энергию активации	139
б) Перенапряжение перехода без учета ζ -потенциала	143
в) Квантовомеханические представления о реакции перехода применительно к окислительно-восстановительным электродам	147
г) Перенапряжение перехода с учетом ζ -потенциала	154
§ 50. Перенапряжение перехода на сложных окислительно-восстановительных электродах при наложении предшествующей или последующей химической реакции	157
§ 51. Перенапряжение перехода на ионно-металлических электродах	159
а) Зависимость энергии активации от потенциала	159
б) Перенапряжение перехода на ионно-металлическом электроде без учета ζ -потенциала	164
в) Перенапряжение перехода на ионно-металлическом электроде с учетом ζ -потенциала	169
§ 52. Перенапряжение перехода на ионно-металлическом электроде при наложении предшествующей или последующей химической реакции	170
а) Перенапряжение перехода без учета ζ -потенциала	170
б) Перенапряжение перехода с учетом ζ -потенциала	172
§ 53. Перенапряжение перехода при нескольких последовательных реакциях	174
§ 54. Сопротивление перехода	179
а) Сопротивление перехода при постоянном токе	179
б) Сопротивление перехода при переменном токе	181

Перенапряжение диффузии

§ 55. Определение понятия	182
§ 56. Перенапряжение диффузии без наложения гомогенного химического равновесия в предшествующей или последующей стадии	185
а) Перенапряжение диффузии при большом избытке постороннего электролита	185
б) Перенапряжение диффузии при постоянном переносе через диффузионный слой	193
в) Общий случай	198
г) Отдельные примеры	200
§ 57. Перенапряжение диффузии при наложении установившегося гомогенного химического равновесия	204
§ 58. Предельная плотность тока диффузии	211
а) Предельная плотность тока диффузии без наложения предшествующей гомогенной химической реакции	211
б) Предельная плотность тока диффузии при наложении предшествующей гомогенной химической реакции	213
§ 59. Перенапряжение диффузии на сферическом электроде	214
§ 60. Диффузионный слой	216
а) Диффузионный слой в перемешиваемом электролите	216
б) Диффузионный слой в неперемешиваемом электролите	221
§ 61. Сопротивление диффузии при постоянном токе	226

	Стр.
§ 62. Импеданс диффузии при переменном токе	227
§ 63. Зависимость перенапряжения диффузии от времени при заданной плотности тока	232
а) Зависимость перенапряжения диффузии от времени в отсутствие конвекции в растворе электролита	232
б) Зависимость перенапряжения диффузии от времени при конвекции в растворе электролита	236
§ 64. Зависимость предельной плотности тока диффузии от времени при заданном перенапряжении диффузии	241
а) Зависимость предельной плотности тока диффузии от времени в отсутствие конвекции в растворе электролита	241
б) Зависимость предельной плотности тока диффузии от времени при конвекции в растворе электролита	244
§ 65. Токи диффузии на ртутном капельном электроде	246
а) Уравнение Ильковича	246
б) Полярографические кривые ток — потенциал и ток — потенциал полуволны	252
§ 66. Неприменимость перенапряжения диффузии для выяснения механизма реакции	256

Перенапряжение реакции

§ 67. Определение понятия	259
§ 68. Перенапряжение реакции при замедленном протекании гомогенной реакции	264
§ 69. Перенапряжение реакции при замедленном протекании гетерогенной реакции	274
§ 70. Предельные плотности тока реакции	277
а) Критерий различения предельной плотности тока диффузии и предельных плотностей тока гомогенной и гетерогенной реакций	277
б) Зависимость предельной плотности тока гетерогенной реакции от концентрации	279
в) Зависимость предельной плотности тока гомогенной реакции от концентрации	280
§ 71. Сопротивление реакции при постоянном токе	281
а) Сопротивление реакции при замедленной гомогенной реакции	281
б) Сопротивление реакции при замедленной гетерогенной реакции	282
§ 72. Импеданс реакции при переменном токе	282
а) Импеданс реакции при замедленной гомогенной реакции	282
б) Импеданс реакции при замедленной гетерогенной реакции	290
§ 73. Зависимость плотности тока реакции от времени при заданном перенапряжении реакции	293
§ 74. Полярографический ток реакции на ртутном капельном электроде	299
а) Плотность тока на поверхности капли	299
б) Мгновенная сила тока	306
в) Средняя сила тока	308
г) Ток реакции второго порядка	311
д) Форма полярографической кривой при замедленной химической реакции	311

Перенапряжение кристаллизации

§ 75. Определение понятия	313
§ 76. Основы теории перенапряжения кристаллизации	314
а) Теория роста кристаллов Косселя — Странского	314
б) Кристаллизация без образования зародышей	315
в) Кристаллизация с образованием зародышей	343
г) Образование трехмерных зародышей	353
§ 77. Импеданс кристаллизации	355
а) Замедленность поверхностной диффузии	355
б) Замедленность вхождения в ступени или места роста и выхода из них	360

Общее перенапряжение

§ 78. Концентрационное перенапряжение как результат наложения перенапряжений диффузии и реакции	361
а) Разделение на перенапряжения диффузии и реакции	361
б) Наложение перенапряжений диффузии и реакции при $\delta_p \ll \delta$	362
в) Предельные плотности тока при замедленном протекании диффузии и химической реакции	365
§ 79. Разделение общего перенапряжения на перенапряжения перехода, диффузии, реакции и кристаллизации	366
§ 80. Сопротивление поляризации при постоянном токе	370
§ 81. Импеданс поляризации	373
а) Общая эквивалентная схема включения	373
б) Сопротивления перехода и диффузии	374
в) Сопротивления реакции (кристаллизации) и диффузии	375
г) Сопротивления перехода, реакции (кристаллизации), диффузии и фарадеевский импеданс	377
д) Различные параллельные пути реакции	380
§ 82. Общее перенапряжение при гальваностатическом замыкании цепи	380
а) Перенапряжения диффузии и перехода	380
б) Наложение торможения перехода, диффузии и реакции	384
§ 83. Общее перенапряжение при потенциостатическом замыкании цепи	389
§ 84. Наложение перенапряжений диффузии и перехода в полярографии	394
§ 85. Фарадеевское выпрямление	397

Более ранние определения видов перенапряжения**Омическая поляризация**

§ 86. Определение понятия	410
§ 87. Омическая поляризация как следствие сопротивления диффузионного слоя, зависящего от тока	412
а) Омическая поляризация в отсутствие постороннего электролита	412
б) Омическая поляризация в присутствии постороннего электролита	414
§ 88. Омическая поляризация при наличии слоя осадка	415
§ 89. Сопротивление электролита	417
а) Плоские электроды	417

б) Электроды с цилиндрической поверхностью	418
в) Электроды со сферической поверхностью	420
Л и т е р а т у р а	420

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

§ 90. Постановка задачи	429
§ 91. Исследование суммарной электродной реакции	429

Определение вида перенапряжения

<i>А. Измерения с постоянным током</i>	432
§ 92. Зависимость предельных плотностей тока от перемешивания электролита	432
§ 93. Колебания тока и потенциала во времени	433
§ 94. Наложение процессов диффузии и реакции, когда перенапряжение реакции мало по сравнению с перенапряжением диффузии	435
§ 95. Наложение процессов диффузии и реакции, когда перенапряжение диффузии мало по сравнению с перенапряжением реакции	437
§ 96. Признаки перенапряжения перехода	438
§ 97. Признаки перенапряжения кристаллизации	438
§ 98. Признаки омической поляризации	439
<i>Б. Измерения с переменным током</i>	443
§ 99. Зависимость фарадеевского импеданса от частоты как критерий вида перенапряжения	443
§ 100. Зависимость фарадеевского импеданса от частоты на неоднородной поверхности	446
<i>В. Измерения с замыканием цепи</i>	447
§ 101. Гальваностатическое включение	447
а) Определение перенапряжения перехода	447
б) Определение скорости химической реакции	451
в) Определение перенапряжения кристаллизации	452
§ 102. Потенциостатическое включение	453
<i>Г. Сравнение различных методов</i>	458
§ 103. Определение плотности тока обмена	458
§ 104. Определение скорости химической реакции	462

Нахождение порядков электрохимических реакций

§ 105. Определение понятия	465
§ 106. Нахождение $z_{o,j}$ и $z_{в,j}$ по зависимости плотности тока перехода от концентрации	466
§ 107. Нахождение $z_{o,j}$ и $z_{в,j}$ по зависимости плотности тока обмена по концентрации	469

Нахождение порядков замедленно протекающих предшествующих химических реакций

§ 108. Нахождение p_j по зависимости предельной плотности тока реакции от концентрации	473
§ 109. Нахождение p_j по форме кривой плотность постоянного тока — напряжение	475

Стр.

§ 110. Нахождение p_j по зависимости импеданса реакции от концентрации и частоты	477
а) Выделение сопротивления реакции из общего сопротивления поляризации	477
б) Торможение гомогенной реакции	478
в) Торможение гетерогенной реакции	480
г) Торможение кристаллизации	481
§ 111. Нахождение p_j по зависимости плотности тока от концентрации и времени при измерениях с включением	482

Выявление кинетики реакции

§ 112. Выявление кинетики реакции по порядкам электрохимических реакций	484
§ 113. Выявление кинетики реакции по порядкам химических реакций	486
Л и т е р а т у р а	487

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Окислительно-восстановительные электроды

А. Окислительно-восстановительные электроды за исключением водородного и кислородного	490
§ 114. Электрод Fe^{3+}/Fe^{2+}	490
§ 115. Электрод Ce^{4+}/Ce^{3+}	493
§ 116. Электрод Mn^{3+}/Mn^{2+}	495
§ 117. Электрод Mn^{4+}/Mn^{3+}	497
§ 118. Электроды Ti^{4+}/Ti^{3+} и Ti^{3+}/Ti^{2+}	500
§ 119. Электрод Cl_2/Cl^-	503
§ 120. Электрод Br_2/Br^-	505
§ 121. Электрод I_2/I^-	506
§ 122. Электроды IO_3^-/I_2 и IO_3^-/I^-	510
§ 123. Электрод Tl^{3+}/Tl^+	513
§ 124. Электрод Sn^{4+}/Sn^{2+}	516
§ 125. Хингидронный электрод	518
§ 126. Электрод метиленовый голубой/лейкометиленовый голубой	523
§ 127. Электрод HNO_3/HNO_2	526
§ 128. Электрод $[Fe(CN)_6]^{2-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	530
§ 129. Электрод оксалатный комплекс железа (III)/оксалатный комплекс железа (II)	531
§ 130. Электрод Cr^{3+}/Cr^{2+}	533
§ 131. Электрод цианидный комплекс хрома (III)/цианидный комплекс хрома (II)	533
§ 132. Электрод CrO_4^{2-}/Cr^{3+}	534
§ 133. Электрод Eu^{3+}/Eu^{2+}	536
§ 134. Электроды V^{3+}/V^{2+}	536
§ 135. Восстановление персульфата и других анионов	537
§ 136. Электрод формальдегид/метанол	540
§ 137. Полярографический ток реакции с предшествующей химической стадией	541
§ 138. Полярографический ток реакции с последующей химической стадией	547
Б. Водородный электрод	551

	Стр.
§ 139. Механизм реакций на водородном электроде	551
§ 140. Теоретическая зависимость перенапряжения водорода от плотности тока	552
а) Реакция Фольмера	553
б) Реакция Тафеля	554
в) Реакция Гейровского	558
г) Механизм Фольмера — Тафеля	559
д) Механизм Фольмера — Гейровского	562
е) Механизм Фольмера — Гейровского при замедленной адсорбции — десорбции	568
ж) Перенапряжение диффузии на водородном электроде	571
§ 141. Экспериментальная зависимость перенапряжения водорода от плотности тока	573
а) Большие перенапряжения	573
б) Очень большие плотности тока	575
в) Очень малые плотности тока	577
г) Малые перенапряжения	579
д) Перенапряжение ионизации водорода	583
§ 142. Зависимость перенапряжения от pH с учетом ζ -потенциала	588
а) Зависимость перенапряжения от pH, установленная теоретически	588
б) Зависимость перенапряжения от pH при избытке постороннего электролита ($\zeta = \text{const}$), установленная экспериментально	589
в) Зависимость перенапряжения от pH в отсутствие постороннего электролита, установленная экспериментально	592
§ 143. Зависимость перенапряжения от добавок посторонних ионов в отсутствие адсорбции	596
§ 144. Явления адсорбции и отравления	597
а) Адсорбция ионов	597
б) Адсорбция нейтральных молекул	599
в) Каталитическое действие посторонних веществ	603
§ 145. Зависимость перенапряжения от давления водорода	604
а) Перенапряжение выделения	604
б) Перенапряжение ионизации	607
§ 146. Влияние природы металла электрода	607
§ 147. Поверхностная концентрация адсорбированного атомарного водорода	609
а) Теоретическая зависимость степени заполнения	609
б) Определение степени заполнения по кривым зарядения	612
в) Определение степени заполнения по стационарным поляризационным кривым	616
г) Экспериментальная зависимость анодной и катодной составляющих плотности тока от степени заполнения	616
§ 148. Сопротивление поляризации при постоянном токе	620
§ 149. Импеданс поляризации с учетом степени заполнения	622
а) Фарадеевский импеданс при механизме Фольмера — Гейровского	622
б) Фарадеевский импеданс при равновесном потенциале	625
в) Фарадеевский импеданс при больших перенапряжениях выделения и ионизации и наложении переменного тока	628
§ 150. Потенциостатические процессы при включении	632
а) Механизм Фольмера — Гейровского	632
б) Механизм Фольмера — Тафеля	635

	Стр.
§ 151. Гальваностатические процессы при включении и выключении	636
а) Механизм Фольмера — Гейровского	636
б) Механизм Фольмера — Тафеля	640
§ 152. Явления передачи водородного перенапряжения через металлические мембраны и диффузия растворенного атомарного водорода	641
§ 153. Растворимость атомарного водорода в металлических электродах	645
В. Кислородный электрод	646
§ 154. Равновесный потенциал	646
а) Кислородный электрод	646
б) Перекисно-водородные окислительно-восстановительные электроды	648
§ 155. Образование и восстановление окисного слоя	650
а) Толщина слоя	650
б) Потенциал	655
§ 156. Анодное выделение кислорода	656
§ 157. Окислительно-восстановительный электрод O_2/H_2O_2	662
а) Катодный процесс	662
б) Анодный процесс	666
в) Механизм реакций	667
§ 158. Окислительно-восстановительный электрод H_2O_2/H_2O	669
а) Катодный процесс	669
б) Анодный процесс	671
в) Каталитическое разложение H_2O_2	671
§ 159. Механизм процессов на кислородном электроде	672

Электроды металл/ионы металла

А. Электроды без покрывающих слоев	675
§ 160. Перенапряжение перехода на жидких металлических электродах	675
а) Электрод Hg/Hg_2^{2+}	676
б) Электрод амальгама Zn/Zn^{2+}	680
в) Электрод амальгама Cd/Cd^{2+}	683
г) Другие амальгамные электроды	685
§ 161. Перенапряжение перехода и кинетика реакций на жидких электродах в растворах, содержащих комплексные ионы	687
а) Электрод амальгама $Zn/[Zn(OH)_4]^{2-}$	688
б) Электрод амальгама $Zn/оксалатный\ комплекс\ Zn$	689
в) Электрод амальгама $Zn/цианидный\ комплекс\ Zn$	691
г) Электрод амальгама $Zn/аммиакат\ Zn$	693
д) Электрод амальгама $Cd/цианидный\ комплекс\ Cd$	694
§ 162. Перенапряжение перехода на твердых металлических электродах	696
а) Более ранние измерения на Fe, Zn и Cu	696
б) Электрод Cd/Cd^{2+}	698
в) Электрод Ag/Ag^+	699
§ 163. Перенапряжение перехода и кинетика реакций на твердых электродах в растворах, содержащих комплексные ионы металла электрода	700
а) Электрод $Ag/[Ag(CN)_3]^{2-}$	700
б) Электрод $Ag/[Ag(NH_3)_2]^+$	702

	Стр.
§ 164. Экспериментальные данные о перенапряжении кристаллизации	703
а) Перенапряжение кристаллизации при замедленном образовании зародышей	703
б) Перенапряжение кристаллизации без замедленного образования зародышей	706
§ 165. Электролитический рост усов	710
§ 166. Ориентация кристаллов и вид поликристаллических металлических осадков	714
а) Слои роста	715
б) Спиральный рост	717
в) Поликристаллические металлические осадки	718
§ 167. Перенапряжение диффузии на электродах металл/ионы металла	720
а) Потенциостатические условия	721
б) Гальваностатические условия	721
в) Импеданс диффузии	725
§ 168. Торможение реакции на электродах металл/комплексные ионы металла	726
а) Реакция $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \cdot \text{aq} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_3]^- \cdot \text{aq} + \text{CN}^- \cdot \text{aq}$	726
б) Другие реакции диссоциации комплексов	727
<i>В. Электроды металл/ионы металла с покрывающими слоями</i>	<i>728</i>
§ 169. Пути реакции	728
§ 170. Проводимость покрывающих слоев	729
§ 171. Электрохимическое толкование ионного произведения насыщенного раствора на основе кинетических представлений	731
§ 172. Растворение ионных кристаллов с ограничением диффузии	733
а) Растворение без образования комплексов	734
б) Растворение с образованием комплексов	736
§ 173. Перенапряжение перехода при растворении ионных кристаллов без образования комплексов	738
§ 174. Перенапряжение перехода при растворении ионных кристаллов с образованием комплексов	742
а) Быстрые реакции растворения	742
б) Медленные реакции растворения	746
в) Реакции превращения покрывающих слоев	748
§ 175. Нестехиометрические электроды с покрывающими слоями	749
а) Теория установления потенциала	749
б) Экспериментальное подтверждение зависимости электродного потенциала от концентрации на примере электрода из двуокиси марганца	758
Л и т е р а т у р а	761

ГЛАВА 5. СМЕШАННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

§ 176. Смешанные потенциалы	778
§ 177. Выход по току	780
§ 178. Понятие электролитической коррозии	781
§ 179. Коррозия на химически и физически однородных поверхностях	783
§ 180. Диаграммы Пурбэ	787

	Стр.
§ 181. Коррозия на химически неоднородных поверхностях . . .	788
§ 182. Коррозия на физически неоднородных поверхностях . . .	791
§ 183. Сопротивление локальному току	792
Л и т е р а т у р а	795

ГЛАВА 6. ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

§ 184. Характеристика и причины пассивности	796
§ 185. Фладе-потенциал	797
§ 186. Коррозия в пассивном состоянии	803
§ 187. Образование и ионная проводимость пассивирующих слоев	808
§ 188. Электронная проводимость пассивирующих слоев	814
§ 189. Толщина пассивирующих слоев	817
а) Теория	817
б) Измерение толщины слоя	819
§ 190. Химический состав и структура пассивирующих слоев	821
§ 191. Пассивация	823
§ 192. Активация	828
§ 193. Специальная проблема пассивности железа	830
а) Фладе-потенциал железа	830
б) Пассивация и активация в концентрированной азотной кислоте	834
§ 194. Периодические электродные процессы	837
Л и т е р а т у р а	840

Принятые обозначения	845
Предметный указатель	849

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Уже почти полтора десятилетия настольной книгой советских электрохимиков продолжает служить широко известная монография А. Н. Фрумкина, В. С. Багоцкого, Э. А. Иофа и Б. Н. Кабанова «Кинетика электродных процессов». За это время многие разделы электрохимии были значительно углублены и расширены. Возникли и получают все более эффективное применение принципиально новые методы электрохимического исследования. Намечались новые важные перспективы взаимного проникновения электрохимии, с одной стороны, и новых разделов физики и химии твердого тела, молекулярной биологии и т. п., с другой, а также перспективы развития в пограничных областях этих наук. Неизмеримо возросла роль электрохимической теории и эксперимента в развитии учения о коррозии и защите металлов.

Многие из этих успехов в развитии электрохимии нашли свое отражение в серии коллективных монографий, которые издаются под общей редакцией Дж. О. М. Бокриса и П. Делахея и в значительной части уже переведены на русский язык. Вышли за последние несколько лет и новые учебные руководства по теоретической электрохимии, написанные советскими электрохимиками (В. В. Скорчеллетти, А. И. Левиным, Л. И. Антроповым, Н. А. Измайловым). В них также в той или иной мере отражены сдвиги, происшедшие в электрохимической науке и, в частности, в учении о кинетике электродных реакций. Тем не менее предлагаемый перевод книги К. Феттера, безусловно, должен быть встречен с большим интересом.

От монографий под редакцией Бокриса и Делахея книга коренным образом отличается своим внутренним единством и цельностью. Если первые монографии представляют собой серию тематически подобранных очерков, написанных весьма известными, но разными авторами и составляющих интересную, но неполную мозаику, то данная монография является цельным и законченным курсом, последовательно изложенным в единой манере и с единых позиций. Несмотря на то что в заголовке речь идет только о кинетике,

очень важным элементом книги является сжатое, но достаточно всестороннее изложение основ современной электрохимической термодинамики, которым открывается книга и которое служит необходимой опорой для последующих глав.

Тщательность, с которой автор стремится раскрыть сущность первичных понятий и исходных положений теории, делает книгу вполне доступной для студентов высших учебных заведений, специализирующихся в области электрохимии и коррозии металлов. В то же время книгу Феттера никак нельзя назвать учебником. Это научная монография, рассчитанная на высококвалифицированного читателя, в которой даже широко эрудированные научные сотрудники найдут немало новых углубленных и оригинальных толкований и мыслей по поводу, казалось бы, давно объясненных явлений.

Автор последовательно опирается на систему взглядов, характерную для немецкой электрохимической школы Ланге и Бонгоффера, подробное знакомство с которой тем более интересно советскому читателю, что до последнего времени эти концепции оставались у нас малоизвестными. Будучи ведущим современным представителем упомянутой школы, Феттер, естественно, не ограничивается изложением готовых теоретических взглядов, но активно развивает их.

Феттер — автор множества известных работ, направленных прежде всего на раскрытие механизма сложных электрохимических превращений и механизма пассивации металлов, и совершенно естественно, что он охотно обращается к ним в своей монографии. Однако это не мешает ему освещать и работы большинства других известных школ электрохимиков, в чем легко убедиться, просмотрев списки цитируемой литературы, приводимые в переводе в конце каждой главы и имеющие большую самостоятельную библиографическую ценность.

Книга Феттера была с интересом встречена электрохимиками разных стран и вызвала оживленные отклики. Она переведена на английский язык. В ходе работы над русским переводом автор внес в монографию, по сравнению с немецким изданием, ряд ценных изменений и дополнений, в которых учел большинство критических замечаний, в частности, сделанных в обстоятельной рецензии Р. Парсонса.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА К 1-МУ ИЗДАНИЮ

Несмотря на то что кинетика электродных процессов является достаточно хорошо известной частью электрохимии и физической химии, обобщающей монографии в этой области науки нет. Учебники электрохимии или физической химии обычно посвящают вопросам кинетики электродных процессов (в основном связанным с перенапряжением) всего лишь несколько страниц или даже несколько строк. Исключение пока составляет только последнее (второе) издание «Учебника электрохимии» Кортюма, в котором эти вопросы обсуждаются более подробно и с учетом современных представлений. В целом возникновение разности потенциалов в электролитических ячейках обсуждается почти исключительно с позиций термодинамики. Эта точка зрения, по-видимому, несостоятельна, так как позволяет трактовать химические реакции только на основе закона действия масс. Причина такого положения заключается в том, что обычно принимаемые концепции электродной кинетики заметно устарели и не могут удовлетворять исследователя. С этим же, по-видимому, связано и то обстоятельство, что даже многим физико-химикам электрохимия представляется областью науки, трудной для понимания.

В начале нашего столетия развитие электрохимической кинетики получило существенный толчок благодаря работам Тафеля и позднее Батлера, Фольмера и Фрумкина с сотрудниками. Однако эти очень важные исследования выполнялись главным образом на примере водородного электрода. Общая кинетика электродных процессов получила свое развитие в основном в последнее десятилетие. В настоящее время, даже если не иметь в виду перенапряжение кристаллизации, можно говорить об известном «старте» наших знаний.

В связи с быстрым дальнейшим развитием наших познаний предлагаемый здесь материал следует рассматривать лишь как основные положения. В книгу вошли и некоторые еще не до конца ясные выбранные автором представления, которые в последующем, автор надеется, найдут свое подтверждение.

С целью ввести в книгу как можно меньше понятий некоторые из них сознательно не использовались, например, «электродвижущая сила» (э. д. с.), которая выражает сродство, т. е. свободную энтальпию реакции (изобарно-изотермический потенциал) ΔG , но не в килокалориях, а в вольтах (электронвольтах). Естественно, возникает вопрос, зачем только из-за замены единиц измерения вводить новое название для данного понятия. Подтверждением правильности такого подхода служит тот факт, что использование понятия э. д. с. в настоящей книге, в том числе и в разделе термодинамики, ни разу не оказалось необходимым. Устаревшее понятие «деполяризация» также было опущено. Это понятие предполагает, что возникновение любого потенциала кинетически зависит от установления потенциала водородного электрода при соответствующем давлении водорода. Это термодинамически неопровержимое предположение, которое не принимает во внимание прямой электронный обмен при протекании окислительно-восстановительных реакций, в действительности очень затормозило развитие электрохимической кинетики.

В соответствии с принятым в электростатике, напряжение ячейки, одним из электродов которой является электрод сравнения (нормальный водородный электрод), обозначается (электрическим) потенциалом. Есть и другие принципиальные трудности. Строго говоря, величина $\lg i$ (где i — плотность тока) не безразмерна. Тем не менее принятый в книге способ написания можно рассматривать как однозначный. Для этого читатель должен представить себе значения i , стоящие под знаком логарифма, разделенными на единицы плотности тока.

Так как работа над рукописью продолжалась несколько лет, было невозможно во всех частях книги учесть самую последнюю литературу. В основном удалось принять во внимание работы, появившиеся до 1956 г., а в последних разделах книги — до 1959 г. В отдельных местах использовались и более поздние работы. Автор старался по возможности просмотреть все цитируемые работы. При этом были исправлены ошибки во встречающихся иногда в литературе повторных ссылках. Автор был бы очень благодарен за указания на оставшиеся ошибки, на отсутствие ссылок на важные работы, а также на другие неправильности и опечатки.

Берлин-Далем, декабрь 1960 г.

К. Феттер

ВВЕДЕНИЕ

Между двумя электропроводными фазами (например, металлом и электролитом) при их соприкосновении почти всегда возникает разность электрических потенциалов. В основе этого явления лежит переход заряженных частиц (ионов или электронов) из одной фазы в другую, сопровождаемый разрывом связей в веществе одной фазы и образованием новых связей в веществе другой. Иначе говоря, возникновение разности потенциалов сопряжено с протеканием некоторой реакции, которая, в отличие от обычных химических реакций, имеет «электрохимическую» природу и может быть названа *реакцией перехода* (см. § 46).

Электрохимические реакции, как и химические, рассматривают с двух позиций: термодинамической и кинетической.

Возникновение равновесной разности потенциалов по сути своей аналогично установлению химического равновесия. Изучение закономерностей возникновения и изменения равновесной разности потенциалов составляет предмет электрохимической термодинамики. К области кинетики электрохимических реакций относится выявление отдельных стадий процесса и определение их скорости. Наряду с рассмотрением равновесных потенциалов важное значение приобретает исследование перенапряжения, возникающего при протекании тока через фазовую границу, что в общем равнозначно исследованию скорости химических реакций.

В первой главе книги дано краткое введение в электрохимическую термодинамику. Остальные главы в соответствии с названием книги посвящены явлениям и закономерностям, связанным с кинетикой электрохимических реакций.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 1. Электрод, ячейка

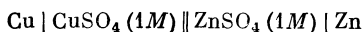
Точно определить понятие электрод довольно трудно. В простейшем случае под этим термином подразумевается металл, находящийся в электропроводном контакте с электролитом. Таковы, например, медь в растворе сульфата меди или платина в растворе, содержащем водород и водородные ионы. Иногда такая система включает также покрывающий слой на поверхности металла или присутствующий в виде самостоятельной фазы избыток постороннего вещества, насыщающего электролит. Избыточная фаза может быть и газообразной, как, например, у водородного электрода, и жидкой, и твердой. В каломельном электроде металлическая ртуть находится в контакте с раствором хлористого калия, который насыщен каломелью, причем избыток каломели присутствует в виде взвеси или в виде покрывающего слоя на поверхности металла. К внешней цепи каломельный электрод подключается с помощью платиновой проволоки, погруженной в ртуть. Законен вопрос, не следует ли в таком случае считать частью электрода и платиновый проводник.

Для точного обозначения электрода нужно назвать все его части (см. § 2). Поэтому *электрод* в общем случае правильнее всего, очевидно, рассматривать как систему последовательно включенных проводящих фаз, из которых одна конечная фаза представляет собою металл, а вторая — электролит*.

* Предлагаемая автором трактовка понятия электрод не отвечает многим привычным употреблением этого термина. Нередко, например, говорят о тех или иных явлениях на границе электрод — электролит или на электродной поверхности, причем под электродом заведомо подразумевают только одну электроно-проводящую фазу, которая противопоставляется электролиту. Однако говорят об электродах сравнения (каломельном, сульфатнортутном, водородном и др.), и тогда тем же термином обозначают уже полуэлемент, который, действительно, состоит из ряда последовательно включенных фаз, упоминаемых в тексте. Автор принимает только вторую трактовку понятия. С этим можно не согласиться, но попытка уточнить значение термина заслуживает внимания, и во всем дальнейшем изложении сохранено то из возможных значений термина, которое выбрал автор. (*Прим. перев.*)

Гальваническая ячейка, иначе говоря, *цепь**, или *элемент*, состоит из двух электродов, электролиты которых соприкасаются так что между электродами возникает проводящий контакт**. Элемент Даниэля, например, состоит из раствора сульфата меди, в который погружена медь, и раствора сульфата цинка, в который погружен цинк. Растворы соприкасаются через пористую диафрагму.

При символическом обозначении конкретной гальванической цепи состав отдельных фаз записывают последовательно в порядке их включения в цепь. Межфазные границы отмечают вертикальной чертой, причем двойной чертой обозначают диафрагму. Элемент Даниэля выглядит в такой записи следующим образом:



§ 2. Напряжение электрода и ячейки

Разность потенциалов между металлом и электролитом, составляющими электрод, может быть названа *напряжением электрода*. Если электрод состоит более чем из двух последовательно включенных фаз, то напряжение определяют между конечными его фазами, которыми опять-таки в любом случае являются металл и электролит***.

Напряжением ячейки мы будем называть разность потенциалов между конечными металлическими фазами этой ячейки****. Важно отметить, что указанные фазы должны быть идентичны по своему составу. Поэтому, если металлы электродов различны, к одному из них должен быть присоединен провод, сделанный из металла второго электрода. В элементе Даниэля, например, для выполнения этого требования следует присоединить либо медный провод к цинку, либо цинковый провод к меди. Тогда напряжение ячейки совпадет с поддающейся непосредственному замеру разностью потенциалов между двумя медными или двумя цинковыми электродами.

* Произведенное автором отождествление понятия цепи с понятием ячейки или элемента едва ли целесообразно, поскольку цепь может иногда включать в себя и более двух электродов. Таковы, например, концентрационные цепи без переноса типа $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl}(c_1) | \text{AgCl}_{\text{ТВ}} | \text{Ag} | \text{AgCl}_{\text{ТВ}} | \text{HCl}(c_2) | (\text{H}_2)\text{Pt}$, состоящие по существу из двух ячеек. (*Прим. перев.*)

** Непосредственное соприкосновение двух электролитов не обязательно — они могут соединяться через серию промежуточных растворов. Необходимо только, чтобы между ними существовало соединение с ионной проводимостью. (*Прим. перев.*)

*** Вопрос об абсолютных величинах напряжения, о которых здесь идет речь, будет рассмотрен в § 45.

**** Напряжение ячейки в отсутствие тока (e) часто обозначают старым термином «электродвижущая сила» (э. д. с.). Однако в данной книге он употребляется не будет (см. 1).

На практике идентичность состава фаз, между которыми измеряют напряжение ячейки, автоматически достигается уже при простом подключении электродов к клеммам измерительного прибора, которые всегда выполнены из одного и того же металла (меди или латуни).

Простейшая гальваническая цепь, или ячейка схематически изображена на рис. 1. Напряжение ее (ϵ), как показано на

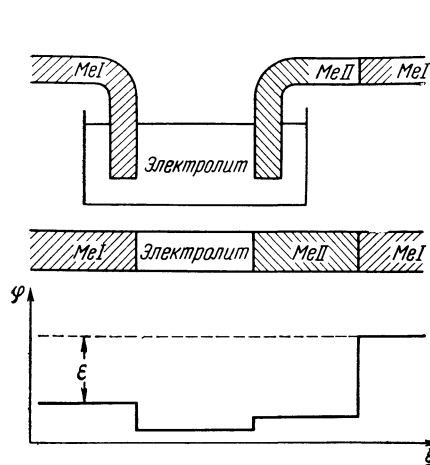


Рис. 1. Схема уровней потенциала в простейшей гальванической ячейке.

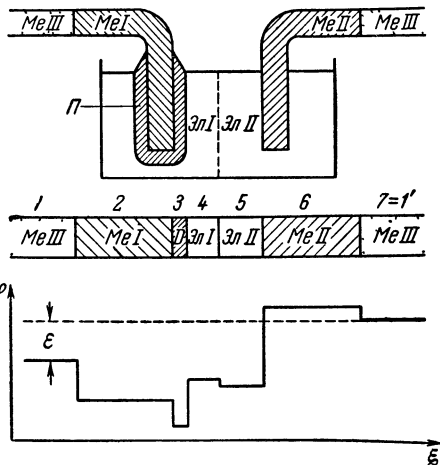


Рис. 2. Схема уровней потенциала в сложной гальванической ячейке.

рис. 1, складывается, по меньшей мере, из трех скачков электрического потенциала (φ). На то, что при теоретическом рассмотрении вопроса нельзя пренебрегать скачком потенциала металл I (Me I)/металл II (Me II), указали Ланге и Нагель^{2*}. Практическому измерению доступно только суммарное напряжение ячейки $\Delta\varphi = \epsilon$. Знак и абсолютная величина каждого отдельного скачка остаются неизвестными (см. § 45).

Следует отметить, что в общем случае может возникнуть еще некоторая разность потенциалов между электролитами обоих элементов (Эл I и Эл II), что учтено на рис. 2. На этом рисунке схематически представлена более сложная цепь, в которой металлы первого электрода отделен от электролита покрывающим слоем (П), а металл проводников Me III (например, медь) отличается от электродов Me I и Me II. Напряжение ячейки ϵ аддитивно складывается здесь из шести отдельных скачков потенциала.

* Впервые роль этого скачка экспериментально была показана Фрумкиным А. Н. и Городецкой А. В. в 1928 г. Z. phys. Chem., 136, 215, 451 (1928). (Прим. перев.)

Потенциал отдельного электрода может быть измерен только по отношению к какому-то электроду сравнения и соответственно характеризуется напряжением этой цепи ϵ . В качестве электрода сравнения, по предложению Нернста, обычно применяют нормальный водородный электрод (см. § 16), потенциал которого условно принимают равным нулю ($\epsilon_h = 0$). Потенциал, выраженный в такой водородной шкале, ϵ_h отмечают индексом h . Положительный знак потенциала означает, что данный электрод положительнее водородного, в противном случае потенциал имеет отрицательную величину*.

§ 3. Внутренний и внешний потенциалы. Поверхностный потенциал

Если придерживаться терминологии, которую ввели Шоттки, Роте и Ланге⁴⁻⁶, то потенциал электрода, упомянутый в предыдущем параграфе, должен быть отнесен к категории так называемых потенциалов Гальвани, или внутренних потенциалов. Под этими терминами подразумевают электрический потенциал внутри фазы, отнесенный к бесконечно удаленной точке в незаряженном вакууме. Для перевода некоторого заряда e^- из бесконечности внутрь данной фазы необходимо, в соответствии с этим определением, затратить работу $e^- \phi$.

Следует оговориться, что такой опыт можно поставить только мысленно, ибо для его проведения необходим некоторый гипотетический пробный заряд, обладающий особыми свойствами. Этот заряд должен быть настолько мал, чтобы его появление или исчезновение не влияло на существующее распределение зарядов внутри фазы, и, что самое главное, на пробный заряд не должны действовать никакие «химические» силы, которые, строго говоря, тоже имеют** электрическую природу⁷. Последнее требование особенно важно, ибо термодинамика не дает возможности разделить «химическую» и «электрическую» энергию, а между тем только при условии такого разделения могут иметь смысл три обсуждаемых в этом параграфе класса потенциалов (см. § 45):

Потенциал Вольты, или внешний потенциал ψ , по Шоттки и Роте⁴⁻⁶ определяется величиной работы $e^- \psi$, которую нужно затратить, чтобы переместить заряд e^- из бесконечности к поверхности фазы. Этот потенциал появляется вследствие избытка зарядов того или иного знака на поверхности, и при определении его

* В американской литературе раньше применялась противоположная система знаков. Однако с 1952 г. Американское электрохимическое общество приняло Европейскую систему знаков^{1, 3}.

** По крайней мере, частично. (Прим. перев.)

пробный заряд должен приближаться к этой поверхности на расстояние 10^{-4} см. Такое уточнение, по указанию Шоттки, необходимо для того, чтобы исключить из рассмотрения работу сил «зеркального отображения», которые становятся значительными при еще больших приближениях заряда к поверхности фазы *. Потенциал Вольта фазы, поверхность которой не несет никаких несбалансированных зарядов, равен нулю.

Грэм⁸ отметил, что потенциал Вольта можно представить также, как потенциал полого пространства внутри металла, которое сообщается с внешним пространством через узкий проход, достаточный для проведения пробного заряда из вакуума. В этом случае оговорка Шоттки о строго определенном расстоянии от поверхности, на котором должен замеряться потенциал, отпадает.

Внутренний потенциал фазы отличается от внешнего только в том случае, если между поверхностью и объемом фазы существует еще некоторая разность потенциалов. Появления такого скачка можно ожидать на основании теоретических соображений, а в некоторых случаях он был зафиксирован и экспериментально. Шоттки и Роте⁴, а также Ланге^{5, 6} предложили называть эту разность *поверхностным потенциалом* χ . Он возникает, если на поверхности происходит ориентация диполей растворителя (воды) или если в поверхностном слое металла не совпадают плоскости центров положительных и отрицательных зарядов (т. е. ионов и электронов). Поверхностный потенциал возникает и при адсорбции на фазовой границе ионов, а также молекул или атомов с постоянными или наведенными диполями.

Поверхностный потенциал совпадает с внутренним, когда внешний потенциал равен нулю, т. е. когда поверхность не несет избыточного заряда. Итак, три рассмотренных электрических потенциала связаны между собой уравнением

$$\Phi = \psi + \chi \quad (1.1)$$

§ 4. Напряжение Гальвани

Напряжением Гальвани ($\Phi_{1,2}$) называют разность внутренних потенциалов двух фаз

$$\Phi_{1,2} = {}_1\Phi - {}_2\Phi \quad (1.2)$$

Напряжение ячейки, представляющее собой разность внутренних потенциалов двух идентичных друг другу конечных фаз цепи (1 и 1'), также есть напряжение Гальвани:

$$\varepsilon = \Delta\Phi = {}_1\Phi - {}_1'\Phi$$

* На расстоянии 10^{-4} см эта энергия составляет около 0,01 эв.

Например, в цепи, изображенной на рис. 2, $\varepsilon = {}_1\varphi_{\text{Me III}} - {}_7\varphi_{\text{Me III}}$. Иначе говоря, напряжение ячейки равно алгебраической сумме отдельных напряжений Гальвани между всеми последовательно включенными фазами цепи:

$$\varepsilon = \sum \varphi_{i, i+1} \quad (1.3)$$

Это соотношение с очевидностью следует уже из диаграмм внутренних потенциалов, изображенных на рис. 1 и 2. Отдельные разности внутренних потенциалов, как уже говорилось, до сих пор не определены. Напротив, их сумма ε , характеризующаяся уравнением (1.3), вполне поддается замеру.

§ 5. Напряжение Вольта

Напряжение Вольта $\psi_{1,2}$ между фазами 1 и 2 есть разность их внешних потенциалов:

$$\psi_{1,2} = {}_1\psi - {}_2\psi \quad (1.4)$$

В полной гальванической ячейке, под которой будем подразумевать ячейку с идентичными друг другу конечными металлическими фазами 1 и 1', должно выполняться равенство

$${}_1\psi - {}_1'\psi = {}_1\varphi - {}_1'\varphi = \varepsilon$$

ибо поверхностные потенциалы конечных фаз ${}_1\chi$ и ${}_1'\chi$ одинаковы. В такой цепи, как вытекает из сопоставления уравнений (1.1), (1.2) и (1.3)

$$\varepsilon = {}_1\psi - {}_1'\psi = \sum \psi_{i, i+1} \quad (1.5)$$

Это соотношение в отличие от (1.3) можно проверить экспериментально, ибо межфазные напряжения Вольта поддаются замеру (см. § 45).

§ 6. Равновесный потенциал

Для электрохимического возникновения разности потенциалов между двумя фазами необходим несбалансированный переход зарядов (ионов или электронов) из одной фазы в другую. Направление такого перехода зависит от энергетических характеристик начального состояния фаз. При равновесном потенциале реакция перехода по данным внешнего баланса полностью прекращается. В действительности, как и при установлении химического равновесия, *прямая реакция протекает с конечной скоростью, но она компенсируется обратным переходом, имеющим точно такую же скорость*. Устанавливается непрерывный обмен зарядами в обоих направлениях.

При равновесном потенциале одновременно осуществляются два условия:

1) на фазовой границе отсутствуют электрохимические или химические превращения;

2) потенциал самопроизвольно приходит к одной и той же величине как от более высоких, так и от более низких его значений.

Понятно, что отсутствие электрохимических превращений на фазовой границе означает и отсутствие внешнего тока, протекание которого обязательно связано по закону Фарадея с такими превращениями. Что касается реакций, которые в целом являются химическими и протекают без потребления внешнего тока (например, растворение металла с выделением водорода или каталитическое гидрирование органических веществ на платине), то на самом деле они чаще всего складываются из отдельных электрохимических стадий. Понятно, что такие реакции тоже должны быть исключены.

Однако отсутствие направленных реакций само по себе еще не является достаточным признаком равновесия. Известно, например, что в такой обычной химической системе, как смесь водорода, кислорода и водяных паров, никакая реакция при обычной температуре не идет, хотя система заведомо неравновесна. Подобное торможение процесса возможно и в электрохимических системах. Вот почему констатировать равновесие в электрохимической системе можно только тогда, когда одновременно с первым из сформулированных нами условий соблюдается и второе. В заторможенной неравновесной системе это второе требование не выполняется.

Итак, при равновесном потенциале на фазовой границе существует истинное электрохимическое равновесие, так что величина равновесного потенциала может быть рассчитана термодинамически по величине изобарно-изотермического потенциала реакции ΔG^* . Однако для отдельных разностей потенциалов на границах фаз значения ΔG до сих пор неизвестны (см. § 45).

Потенциал электрода можно сопоставить только с потенциалом некоторого электрода сравнения, например водородного (см. § 16). То, что мы обычно называем равновесным потенциалом электрода, на самом деле есть напряжение ячейки, составленной из этого электрода и электрода сравнения (при условии, что на всех фазовых границах ячейки устанавливается равновесие).

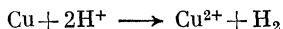
* Автор применяет мало употребляемый в нашей литературе термин — свободная энтальпия. Иногда эту же величину еще называют свободной энергией (при постоянном давлении) и потенциалом (функция) Гиббса, откуда, собственно, и обозначение ее буквой G . В русском переводе будем пользоваться привычным термином — изобарно-изотермический (или, просто, изобарный) потенциал. (Прим. перев.)

С точки зрения термодинамики, такое напряжение — величина уже вполне определенная, которая рассчитывается по изобарно-изотермическому потенциалу ΔG полного химического превращения, протекающего в ячейке.

§ 7. Электродная реакция и реакция ячейки

При подключении гальванической ячейки к источнику постоянного тока с достаточным напряжением через ячейку протекает электрический ток, вызывающий электрохимическое превращение. Этот процесс называют *электролизом*.

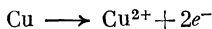
Полную реакцию, протекающую в результате совместной работы обоих электродов, будем называть реакцией ячейки. Для примера рассмотрим ячейку, составленную из водородного электрода и меди в растворе ее сульфата. При пропускании положительного тока через электролит от меди к платине в ячейке идет реакция



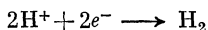
Эта реакция и является определяющей при термодинамическом расчете напряжения ячейки ε_0 .

Реакция ячейки может быть разделена на две электродные реакции, выражающие электрохимические превращения на межфазной границе каждого электрода или, как чаще всего, но не вполне точно говорят, на каждом из электродов в отдельности.

В нашем примере на медносульфатном электроде медь по реакции



переходит в раствор, а на водородном электроде по схеме



выделяется водород. Сумма электродных реакций всегда дает электрически нейтральную реакцию ячейки.

Электрод, как уже отмечалось, может состоять из многих последовательно включенных фаз. На каждой из межфазных границ может осуществляться какая-то отдельная стадия полной электродной реакции. Поэтому электродную реакцию следует обычно рассматривать как суммарный, итоговый процесс, который кинетически складывается из ряда последовательных стадий.

§ 8. Анодный и катодный ток. Закон Фарадея

Ток, идущий через гальваническую ячейку, характеризуется величиной и направлением. Если положительное электричество перетекает с металла в электролит (или отрицательные заряды

движутся в обратном направлении), то это означает, что электрод включен, как *анод*. Ток, протекающий через него, называют *анодным*. При противоположном направлении тока электрод является *катодом*, а ток называют *катодным* (см. рис. 3). Соответственно различают анодные и катодные реакции. В ячейке, через которую пропускают ток, всегда один из электродов оказывается анодом, а другой — катодом*.

Согласно определению *анодный ток* I (a) и *анодную плотность тока* i (a/cm^2) считают *положительными*, а катодный ток I (k) и катодную плотность тока i (k/cm^2) — *отрицательными*.

В любом случае ток I вызывает на электроде электрохимическое превращение некоторого количества вещества (обозначим его весовое количество в граммах через M). Это количество строго пропорционально пропущенному количеству электричества It (первый закон Фарадея) и эквивалентному весовому количеству превращенного вещества \mathcal{E} (второй закон Фарадея). Обобщенный закон Фарадея выражается, следовательно, уравнением:

$$M = \frac{\mathcal{E}}{F} It \quad (1.6)$$

Множитель F есть количество электричества, необходимое для превращения одного грамм-эквивалента. Эта величина получила название *фарадей* и составляет 96491,2 *абс.к/г-эв* в новой шкале атомных весов**.

Между *фарадеем*, числом Авогадро N_A и элементарным зарядом электрона e существует соотношение $F = N_A e$. *Фарадей*, таким образом, можно рассматривать, как заряд «одного моля элементарных зарядов».

§ 9. Перенапряжение, поляризация

Потенциал электрода, через который пропускается ток, ε (i) отличается от стационарного потенциала того же электрода без тока ε (0). В простейшем случае, когда возможна только одна

* В основу понятия об анодных и катодных реакциях положено только представление об определенном направлении тока, но не о величине электродного потенциала. В аккумуляторе, например, положительный электрод при разрядке является катодом, а отрицательный — анодом; при зарядке — наоборот.

** С 1961 г. утверждена новая, углеродная единица атомных весов, представляющая собой $1/12$ часть массы изотопа ^{12}C (т. е. атомный вес ^{12}C равен 12).

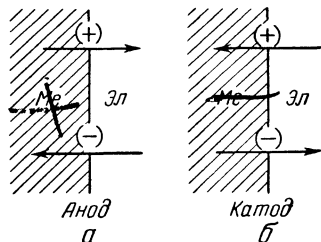


Рис. 3. Направление токов:
а — анодного ($i > 0$); б — катодного ($i < 0$).

электродная реакция и нет упомянутых в § 6 факторов, нарушающих равновесие, потенциал электрода в отсутствие тока есть равновесный потенциал ε_0 . Отклонение электродного потенциала ε от равновесного потенциала ε_0 называется перенапряжением η .

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad (1.7)$$

Перенапряжение есть функция плотности тока i . Анодному току соответствует положительное, анодное перенапряжение; катодному — отрицательное, катодное.

Если одновременно протекает несколько электродных реакций, то в отсутствие тока устанавливается некоторый смешанный электродный потенциал, для которого можно сохранить обозначения $\varepsilon(0)$ (см. § 176), но который отличается от равновесного потенциала каждой из реакций в отдельности. Сдвиг потенциала при прохождении тока через электрод наблюдается и в этом случае; его называют *поляризацией*:

$$\eta = \varepsilon(i) - \varepsilon(0) \quad (1.8)$$

Поляризация тоже является функцией плотности тока. Когда $\varepsilon(0) = \varepsilon_0$, поляризация и перенапряжение совпадают *' **.

* До сих пор это разграничение понятий перенапряжения и поляризации в электрохимической литературе не проводилось так четко или не практиковалось вообще. В данной книге оно будет проводиться последовательно.

** По исторически сложившейся традиции термином поляризация до сих пор обычно обозначали либо общий сдвиг электродного потенциала, наблюдаемый при пропускании тока, либо ту часть этого сдвига, которая связана с торможением гомогенных стадий процесса на пути от объема фазы к границе раздела (например, концентрационная поляризация по компонентам раствора или, как в случае амальгамных электродов, по компонентам металлической фазы и т. д.). Часть сдвига потенциала, возникающая за счет торможения *фазовых* переходов (стадии разряда и ионизации атомов, зарождения, роста или перестройки фаз и т. д.), обозначалась обычно термином перенапряжение. Стремясь более полно и определенно использовать смысловые возможности двух терминов, автор нарушает эту историческую традицию. Однако его попытка не доведена до логического конца.

В формулировке автора и перенапряжение, и поляризация являются характеристиками *электродов*. Первую он предлагает использовать, когда на электроде протекает только одна электрохимическая реакция, вторую — когда таких реакций несколько. Но в действительности и при протекании нескольких реакций имеет смысл, а иногда бывает просто необходимо говорить о перенапряжении каждой из них.

Недостающим элементом в предложении автора является, очевидно, четкое разграничение понятий равновесного потенциала *электрохимической реакции*, с одной стороны, и стационарного потенциала *обессточенного электрода*, с другой. Если такое разграничение ввести, то мысль о рациональном использовании терминов перенапряжение и поляризация должна, по-видимому, логически завершиться следующим образом.

Отклонение фактического потенциала электрода от равновесного потенциала какой-нибудь из протекающих в нем реакций есть перенапряжение этой реакции. Отклонение того же потенциала от стационарного потенциала обессточенного электрода есть поляризация электрода. (Прим. перев.)

§ 10. Плотность тока обмена

При равновесном потенциале ε_0 , как следует из определения (§ 6), через фазовую границу не идет внешний ток, и на ней, судя по внешнему балансу, не протекают никакие электрохимические реакции. Но на молекулярном уровне, как уже отмечалось в § 6, через границу идет непрерывный обмен носителями зарядов (ионами или электронами). Обмену соответствуют некоторые плотности анодного и катодного тока. При равновесном потенциале они в точности равны между собой и полностью компенсируют друг друга, так что нет ни внешнего тока, ни видимого протекания реакции (см. § 17, 24, 49, 51, рис. 45 и 46). При этом плотность обоих токов приобретает значение, которое называется *плотностью тока обмена* i_0 . По определению, это положительная величина. Она характеризует скорость установления равновесного электродного потенциала и чувствительность его к различным нарушениям. Впервые величина i_0 была использована Бауденом и Агаром⁹, а незадолго перед тем упомянута в краткой заметке Батлером¹⁰. Фрумкин, Эршлер и Долин¹¹ ввели для нее удачное выражение «ток обмена». Геришер¹² и Феттер¹³ распространили ее использование с водородного на другие электроды, и с тех пор она стала в электрохимической кинетике одной из важнейших величин.

РАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Можно различить *три вида равновесных потенциалов*.

1. Потенциалы *ионно-металлических электродов* (электродов металл/ионы металла)*. У таких электродов в обеих фазах находятся одни и те же металлические ионы, но в различном состоянии. По этим ионам между фазами и поддерживается равновесие.

2. *Окислительно-восстановительные потенциалы*. Эти потенциалы устанавливаются, когда фазы обмениваются электронами и находятся по электронам в равновесии.

3. *Потенциалы Доннана, или мембранные потенциалы*. Потенциалы этого вида устанавливаются, когда в контакте находятся две фазы, содержащие несколько различных ионов, причем по меньшей мере один из них способен проходить через границу

* «Ионно-металлический электрод» — это, пожалуй, лексически наиболее точный перевод примененного автором термина Metallionenelektrode. Однако в русской литературе этот термин никогда не употреблялся. Поэтому мы сочли нужным дать в скобках более понятный русскому читателю, хотя и более далекий от подлинника, второй вариант термина, который в дальнейшем будет употребляться чаще. (Прим. перев.)

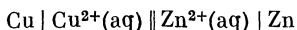
и хотя бы для одного такой переход затруднен. Затруднения эти могут иметь либо механическую природу (как в полупроницаемых мембранах), либо химическую (как в ионообменниках). Состояние химической связи, в котором находятся переходящие ионы, в этом случае в обеих фазах одинаково.

А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НАПРЯЖЕНИЕМ ЯЧЕЙКИ И ЭНЕРГИЕЙ

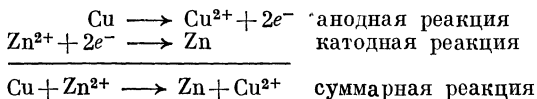
§ 11. Изобарно-изотермический потенциал реакции и напряжение ячейки

Равновесное напряжение ячейки может быть рассчитано по величине максимальной работы, или, что то же самое, по свободной энтальпии реакции ячейки.

Если (в результате подключения ячейки к источнику тока или в результате ее замыкания на сопротивление) через ячейку идет ток, то реакция ячейки протекает с выходом, который определяется законом Фарадея. Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэля (§ 1)



Уравнение полной реакции ячейки складывается из уравнений электродных реакций, записанных так, чтобы количество участвующих в них электронов было одинаково:



При таком разделении электрически нейтральной реакции ячейки выявляется *валентность электродных реакций* n , равная числу участвующих в реакции электронов ⁶. Знание ее необходимо для вычисления потенциалов. В разбираемом примере $n = 2$.

Знак напряжения ячейки $\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon$ зависит от того, какой из ее двух электродов принят в качестве электрода сравнения. Другой из электродов для краткости дальше будет называться просто «электродом». Напряжение ячейки равно разности потенциалов Гальвани «электрода» (φ) и электрода сравнения ($\varphi_{\text{ср}}$)

$$\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon = \varphi - \varphi_{\text{ср}}$$

Напряжение ячейки отрицательно, когда «электрод» является отрицательным полюсом, и положительно, когда он положителен. Какой из двух электродов ячейки считать «электродом», а какой — электродом сравнения, совершенно безразлично. Для расчета напряжения ячейки надо выбрать какой-нибудь один вариант и одновременно установить направление тока в ячейке. Ток

можно выбрать анодным по отношению к «электроду» и, соответственно, катодным по отношению к электроду сравнения или наоборот — это тоже совершенно равноправные варианты. Мы выберем первый. Тогда в нашем примере медь окажется «электродом», а цинк — электродом сравнения. Сила тока может быть сколь угодно малой, так чтобы при его протекании не происходило никаких заметных отклонений напряжения ячейки ε от равновесного ε_0 .

Для того чтобы связать теперь это напряжение с изменением изобарно-изотермического потенциала, соответствующим выбранному направлению реакции (у нас $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$), необходимо рассмотреть полное стехиометрическое превращение. Соответствующее этому превращению количество электричества, по закону Фарадея, составляет n фарадеев:

$$Q = It = nF$$

Выбранный нами положительный ток означает перенос положительного электричества во внешней цепи от потенциала электрода сравнения к потенциалу «электрода». И если второй по отношению к первому есть ε_0 , то при превращении одного моля вещества в ячейке переносится количество энергии, равное $Q\varepsilon_0 = nF\varepsilon_0$. Если величина ε_0 отрицательна, то ячейка отдает соответствующую энергию ($\Delta G < 0$).

Поддерживая силу тока настолько малой, чтобы потенциал практически не отличался от равновесного (см. выше), мы тем самым обеспечиваем протекание всех стадий процесса в состоянии, сколь угодно близком к равновесному. При этом реакция ячейки должна протекать термодинамически обратимо, и переносимая энергия должна рассматриваться как приращение изобарного потенциала всей ячейки. Изменение этой величины при превращении одного моля составит

$$\Delta G = nF\varepsilon_0 \quad (1.9)$$

откуда напряжение ячейки

$$\varepsilon_0 = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{\Delta G}{n \cdot 23,06} \quad (1.10)$$

Использованное здесь значение F в ккал/в находится из равенства

$$F = 0,239 \cdot 96,500 = 23,06 \text{ ккал/в} \cdot \text{г-эв}$$

где $0,239 \text{ кал/вт} \cdot \text{сек} = 0,239 \text{ кал/дж}^*$ — константа Джоуля.

* Энергия, равная $23,06 \text{ ккал/г-эв}$, эквивалентна одному электрон-вольту на каждый участвующий в реакции электрон.

Знак перед величиной ΔG^* мог бы получиться и обратным, если бы при расчете было принято противоположное направление тока, а значит, и реакции. Этот знак зависит также и от того, считаем ли напряжение ячейки равным разности $\varphi_{\text{л}} - \varphi_{\text{п}}$ или же $\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}$ (где индексы л и п соответствуют левому и правому электродам). Ниже сопоставлены все возможные варианты выбора знаков, причем стрелкой указано направление положительного тока в электролите:

1. $\varepsilon_0 = \varphi_{\text{л}} - \varphi_{\text{п}} = \varphi_{\text{л}} - \varphi_{\text{ср}} \xrightarrow{+}$ анодный ток $\varepsilon_0 = +\Delta G/nF$ правый электрод сравнения
2. $\varepsilon_0 = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}} = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ср}} \xrightarrow{+}$ катодный » $\varepsilon_0 = -\Delta G/nF$ левый электрод сравнения
3. $\varepsilon_0 = \varphi_{\text{л}} - \varphi_{\text{п}} = \varphi_{\text{л}} - \varphi_{\text{ср}} \xleftarrow{+}$ катодный » $\varepsilon_0 = -\Delta G/nF$ правый электрод сравнения
4. $\varepsilon_0 = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}} = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ср}} \xleftarrow{+}$ анодный » $\varepsilon_0 = +\Delta G/nF$ левый электрод сравнения

Функцию электрода сравнения в вариантах 1 и 3 выполняет правый электрод, а в вариантах 2 и 4 — левый. Именно к потенциалам этих электродов должен быть в каждом соответствующем случае отнесен потенциал оставшегося «электрода», чтобы получилось напряжение ячейки. Тогда (как нетрудно заметить из приведенной таблички) знак тока, протекающего через «электрод», и знак, с которым в уравнение (1.10) должна быть подставлена величина ΔG , совпадают: при отрицательном, катодном токе эта величина берется со знаком минус, при положительном, анодном — со знаком плюс. При этом знак, который в итоге расчета получается для величины $\varepsilon_0 = \varepsilon - \varepsilon_{\text{ср}}$, не зависит ни от пространственного расположения электродов, ни от случайного выбора направления тока, ибо при изменении направления реакции одновременно меняется и знак самой величины ΔG . Если вместо изобарного потенциала превращения подставить алгебраическую сумму химических потенциалов μ_j всех компонентов S_j полной реакции, то уравнение (1.10) приобретает вид

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{nF} \sum \nu_j \mu_j \quad (1.11)$$

где ν_j — стехиометрический множитель компонента S_j в суммарной реакции ячейки.

Множитель положителен, если вещество образуется, и отрицателен, если оно потребляется.

* Подразумевается алгебраическая величина ΔG , которая сама по себе может быть и положительной, и отрицательной. (Прим. перев.).

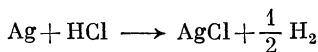
Уравнение (1. 11) в принципе применимо и для электродной реакции, т. е. для расчета абсолютного потенциала на границе фаз. Однако значения химических потенциалов отдельных ионов, которые нужны для такого расчета, до сих пор с нужной точностью неизвестны. К этому вопросу мы еще вернемся при обсуждении проблемы абсолютных потенциалов в § 45.

Измерение равновесных потенциалов в гальванических цепях открывает при использовании уравнения (1. 11) один из простейших способов определения химических потенциалов реагирующих веществ с точностью до некоторой неизвестной постоянной.

Рассмотрим в качестве примера расчет химического потенциала твердого хлористого серебра. Для этого нужно составить ячейку из электрода Ag/AgCl и водородного электрода в одинаковом, например, одномолярном растворе соляной кислоты:



Пусть через хлорсеребряный «электрод» протекает анодный ток. Тогда реакцию ячейки можно записать в виде *:



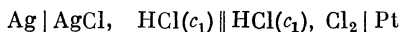
В соответствии с уравнением (1. 11) напряжение ячейки

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{F} \left(\mu_{\text{AgCl}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} \right) \quad (1. 12)$$

ибо по определению, $n = 1$; $\nu_{\text{AgCl}} = +1$; $\nu_{\text{H}_2} = +\frac{1}{2}$; $\nu_{\text{Ag}} = -1$ и $\nu_{\text{HCl}} = -1$.

Если μ_{H_2} , μ_{HCl} и μ_{Ag} известны, то, зная ε_0 , можно рассчитать и μ_{AgCl} . При этом в качестве μ_{HCl} можно использовать химический потенциал газообразного хлористого водорода при его равновесном давлении над молярным раствором.

Путем замера потенциалов можно определить также изобарный потенциал образования вещества. Например, напряжение ячейки



составленной из хлорсеребряного и хлорного электродов, характеризует изобарный потенциал образования из элементов твердого хлористого серебра. Пусть направление тока в этой ячейке таково, что хлорсеребряный электрод служит анодом, тогда в ней должна

* Здесь валентность электродной реакции принята равной единице, но для расчета с тем же успехом можно рассмотреть и удвоенное превращение с $n = 2$.

протекать реакция $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl}$. Соответственно равновесное напряжение ячейки

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{F} \left(\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2} \right) = \frac{1}{F} \Delta G$$

поскольку выражение в скобках есть не что иное, как изобарный потенциал образования AgCl .

§ 12. Зависимость напряжения ячейки от температуры и выделение тепла в гальванической цепи. Эффект Пельтье

Продифференцировав по температуре уравнение (1. 10), получим

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (1. 13)$$

Из термодинамики известно, что производная изобарного потенциала реакции по температуре равна энтропии реакции, взятой с обратным знаком:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (1. 14)$$

Выражаемый уравнением (1. 13) температурный коэффициент напряжения ячейки ε_0 тесно связан с выделением или поглощением тепла, которое наблюдается в обратимо работающей ячейке. Это тепло можно измерить, если ток, протекающий через ячейку, настолько мал, что выделением джоулева тепла в электролите можно пренебречь. Обратимое выделение или поглощение тепла происходит на всей совокупности межфазных границ ячейки. Оно пропорционально количеству превращенного вещества и известно как *эффект Пельтье*. Вызывается эффект разницей между ΔH и ΔG . Взятую с обратным знаком энтальпию реакции $-\Delta H$ можно рассматривать как энергию, отдаваемую при обратной работе ячейки. Эта энергия, однако, не равна той, которая соответственно напряжению ячейки ε_0 превращается в работу или в тепло во внешней цепи. Пределом последней является взятый с обратным знаком изобарный потенциал реакции ΔG . Если $\Delta H < \Delta G$, то энергия, освобождаемая при реакции, оказывается больше той, которая может быть превращена во внешнюю работу. Избыток энергии $\Delta G - \Delta H$ при изотермическом проведении опыта должен быть отведен, иначе ячейка разогреется. Если, напротив, $\Delta H > \Delta G$, то в работу превращается больше энергии, чем освобождается при реакции. Ячейка охлаждается, и для поддержания постоянной температуры к ней необходимо

Сопоставление значений ΔH , найденных калориметрическим методом и вычисленных по уравнению (1.18)

Ячейка и реакция ячейки	n	ϵ_0 , в	$\frac{d\epsilon_0}{dT}$ мв/град	ΔG , ккал	ΔH , ккал	
					по УР (1.18)	калориметрически
$\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{HCl}(\text{aq}), \text{PbCl}_2/\text{Pb}$ $\text{PbCl}_2 + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Pb} + 2\text{AgCl}$	2	+0,4900	-0,186	+22,61	+25,17	+24,17
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{HCl}(\text{aq}), \text{AgCl}/\text{Ag}$ $\text{AgCl} + \text{Hg} \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	1	+0,0455	+0,388	+1,05	-1,28	-1,90
$\text{Pb}/\text{PbCl}_2, \text{HCl}(\text{aq}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$	2	-0,5356	-0,145	-24,72	-22,72	-20,10
$\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{NaCl}(\text{aq}), \text{TlCl}/\text{Tl}$ $\text{Ag} + \text{TlCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{Tl}$	1	+0,7790	-0,047	+17,98	+18,29	+18,20
$\text{Pb}/\text{PbI}_2, \text{KI}(\text{aq}), \text{AgI}/\text{Ag}$ $2\text{AgI} + \text{Pb} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$	2	-0,2135	+0,173	-9,85	-12,23	-12,20
$(\text{Cl}_2)\text{Pt}/\text{HCl}(\text{aq}), \text{AgCl}/\text{Ag}$ $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	1	+1,1362	-0,595	-26,20	+30,28	+30,09

подводить недостающее тепло извне. Итак, выделение тепла в обратимой гальванической цепи

$$W = \Delta G - \Delta H$$

При поглощении тепла $W < 0$.

Из термодинамики известно, что

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

Следовательно, можно написать

$$W = \Delta G - \Delta H = -T \Delta S \quad (1. 15)$$

Объединяя это уравнение с (1. 14) и (1. 13), найдем

$$W = T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = nFT \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \right)_p \quad (1. 16)$$

Последнее уравнение справедливо и для каждого отдельного электрода, если вместо напряжения ячейки оперировать напряжением Гальвани, а вместо реакции ячейки — электродной реакцией. Впервые уравнение (1. 16) было подтверждено Яном¹⁴ и затем другими авторами, в частности Ланге и сотрудниками¹⁵.

Для подтверждения термодинамических положений, установленных в § 11 и § 12, можно воспользоваться уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (1. 17)$$

Если подставить в него выражение $\Delta G = nF\varepsilon_0$, выведенное выше под номером (1. 9), то

$$\Delta H = nF \left[\varepsilon_0 - T \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \right)_p \right] \quad (1. 18)$$

Сопоставление значений ΔH , найденных калориметрическим и потенциометрическим методами, прекрасно подтверждает уравнение (1. 18). Несколько примеров приведено в табл. 1. Чтобы проиллюстрировать выбор знаков и валентности электродной реакции, во всех цепях принято произвольное направление реакции и расположение электродов. Величины ΔG и ΔH относятся к соответствующей реакции ячейки; величины ΔH , найденные калориметрическим методом, приведены в таблице для сравнения.

§ 13. Электрохимический потенциал η_j

Во многих случаях вместо химического потенциала μ_j целесообразно применять введенный Гуггенгеймом^{16, 17} электрохимический потенциал η_j . По определению, это такая же парциальная

мольная величина $(\partial G/\partial n_j)$, которая включает в качестве слагаемого и обратимую электрическую работу:

$$\eta_j = \mu_j + z_j F \varphi \quad (1.19)$$

где F — число Фарадея; φ — внутренний (Гальвани) потенциал рассматриваемой фазы (см. §§ 3 и 4); z_j — алгебраическая величина заряда частицы S_j , измеренная в элементарных единицах.

Для незаряженных частиц $z_j = 0$, и тогда $\eta_j = \mu_j$.

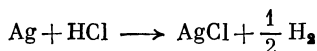
При установлении химического равновесия свободная энтальпия соответствующей химической реакции становится равной нулю. Это значит, что выполняется равенство $\sum \nu_j \mu_j = 0$. Совершенно аналогично можно рассматривать и установление электрохимического равновесия между фазами 1 и 2. Это равновесие наступает, когда между фазами достигается равновесное напряжение Гальвани. Тогда

$$\sum \nu_j \eta_j = 0 \quad (1.20)$$

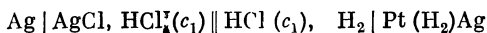
т. е. работа электрохимической реакции также становится равной нулю*. Стехиометрические множители продуктов реакции положительные, а исходных ее компонентов — отрицательные.

Применяя уравнение (1.20) к реакции, протекающей на фазовой границе, можно найти разность потенциалов между фазами. Проведя такой расчет для всех последовательно включенных фазовых границ гальванической цепи и просуммировав отдельные разности потенциалов, можно найти равновесное напряжение ячейки. Таким образом, уравнения (1.14) и (1.20) в конечном итоге приводят к одному и тому же результату. Однако при вычислении разности потенциалов по уравнению (1.14) можно допустить ошибку в знаке. Уравнение (1.20) уже при чисто формальном использовании всегда дает правильный знак. Кроме того, при его применении можно более ясно и наглядно представить суммарный процесс на отдельной межфазной границе. Однако, если реакция ячейки совершенно ясна, то для вычисления напряжения ячейки уравнение (1.14) оказывается более простым.

Чтобы смысл уравнения (1.20) стал более понятным, вернемся к уже рассмотренной в § 11 реакции ячейки



Эта реакция протекает в ячейке, составленной из хлорсеребряного и водородного электродов:



* Это равенство можно представить также в виде¹⁸

$$\sum \nu_j (\mu_j + z_j F \varphi) = 0$$

Фазовая схема ячейки по Ланге^{6, 19} приведена на рис. 4. Фазы обозначены цифрами от 1 до 5. Номер фазы записывают в виде индекса перед символом соответствующей величины, например ${}_1\Phi$, ${}_2\mu_j$ или ${}_3\eta_j$. Двойными стрелками на рис. 4 показаны равновесия, которые нужно учитывать при термодинамическом определении равновесных разностей потенциалов. В некоторых слу-

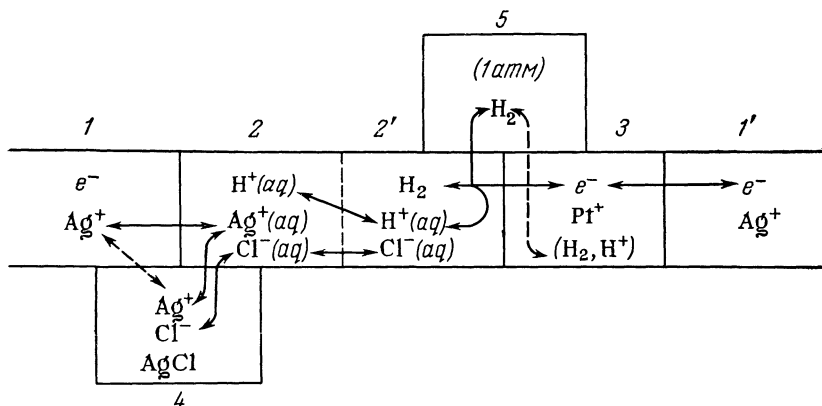


Рис. 4. Фазовая схема ячейки, состоящей из хлорсеребряного и водородного электродов.

чаях возможен и другой путь осуществления процесса. Таков, например, указанный на рисунке пунктиром межфазный переход $1 \leftrightarrow 4$, который, как легко видеть, приводит к той же величине суммарного напряжения ячейки. Вопрос о том, какой из таких путей реализуется в действительности, при термодинамических расчетах совершенно несуществен, ибо термодинамические соотношения принципиально не зависят ни от пути, ни от кинетики соответствующих переходов.

Согласно уравнению (1.19), на отдельных фазовых границах нашей цепи имеют место следующие соотношения:

$$1,2 \quad {}_1\eta_{\text{Ag}^+} - {}_2\eta_{\text{Ag}^+} = 0 = {}_1\mu_{\text{Ag}^+} - {}_2\mu_{\text{Ag}^+} + F({}_1\Phi - {}_2\Phi) \quad (1.21a)$$

$$2,4 \quad {}_2\eta_{\text{Ag}^+} - {}_4\eta_{\text{Ag}^+} = 0 = {}_2\mu_{\text{Ag}^+} - {}_4\mu_{\text{Ag}^+} + F({}_2\Phi - {}_4\Phi) \quad (1.21б)$$

$$2,4 \quad {}_2\eta_{\text{Cl}^-} - {}_4\eta_{\text{Cl}^-} = 0 = {}_2\mu_{\text{Cl}^-} - {}_4\mu_{\text{Cl}^-} - F({}_2\Phi - {}_4\Phi) \quad (1.21в)$$

$$2',5 \quad \frac{1}{2} {}_2'\eta_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} {}_5\eta_{\text{H}_2} = 0 = \frac{1}{2} {}_2'\mu_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} {}_5\mu_{\text{H}_2} \quad (1.21г)$$

$$2',3 \quad {}_2'\eta_{\text{H}^+} + {}_3\eta_{e^-} - \frac{1}{2} {}_2'\eta_{\text{H}_2} = 0 = {}_2'\mu_{\text{H}^+} + {}_3\mu_{e^-} - \frac{1}{2} {}_2'\mu_{\text{H}_2} + F({}_2'\Phi - {}_3\Phi) \quad (1.21д)$$

$$3,1' \quad {}_1\eta_{e^-} - {}_3\eta_{e^-} = 0 = {}_1\mu_{e^-} - {}_3\mu_{e^-} - F({}_1\Phi - {}_3\Phi) \quad (1.21е)$$

между фазами 2 и 2' не должно возникать никакого диффузионного потенциала ε_d (§ 28). Следовательно, $\varepsilon_d = {}_2\Phi - {}_{2'}\Phi = 0$. Учитывая, кроме того, что при равенстве концентраций соляной кислоты в фазах 2 и 2' ${}_2\mu_{H^+} = {}_{2'}\mu_{H^+}$ и ${}_2\mu_{Cl^-} = {}_{2'}\mu_{Cl^-}$, про- суммируем все записанные нами соотношения (1. 21a — e):

$${}_1\mu_{Ag^+} - ({}_4\mu_{Ag^+} + {}_4\mu_{Cl^-}) + ({}_2\mu_{H^+} + {}_2\mu_{Cl^-}) - \frac{1}{2} {}_5\mu_{H_2} + {}_1\mu_{e^-} + F({}_1\Phi - {}_1'\Phi) = 0$$

Поскольку очевидно

$${}_1\mu_{Ag^+} + {}_1\mu_{e^-} = {}_1\mu_{Ag^+} + {}_1\mu_{e^-} = \mu_{Ag}; \quad {}_4\mu_{Ag^+} + {}_4\mu_{Cl^-} = \mu_{AgCl}$$

и

$${}_2\mu_{H^+} + {}_2\mu_{Cl^-} = \mu_{HCl(aq)} = \mu_{HCl(газ)}$$

для напряжения ячейки, в конечном итоге, получим то же соотношение, которое в § 11 было выведено из уравнения (1. 11)

$$\varepsilon_0 = {}_1\Phi - {}_1'\Phi = \frac{1}{F} \left(\mu_{AgCl} + \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_{Ag} - \mu_{HCl} \right) \quad (1. 12)$$

Как уже упоминалось, использование уравнения (1. 20) дает преимущество не столько при вычислении равновесного напряжения ячейки, сколько при разделении его на отдельные разности потенциалов. Правда, если отсутствуют данные о величине химического потенциала ионов и о поверхностном потенциале металла χ , то вычислить абсолютную величину такой разности нельзя. Однако можно определить ее зависимость от концентрации ионов и от плотности тока. Такое рассмотрение оказывается весьма полезным в теории перенапряжения, и мы к нему еще не один раз вернемся.

§ 14. Зависимость равновесного напряжения ячейки от давления

Зависимость напряжения ячейки от давления приобретает особую важность для цепей с газовыми электродами. Газовый электрод образуется при погружении какого-либо инертного металла в электролит, насыщенный при определенном парциальном давлении соответствующим газом. Электролит должен, кроме того, содержать в растворенном состоянии продукт окисления или восстановления этого газа. Найдем общее выражение зависимости ε_0 от давления, которое понадобится нам в дальнейшем.

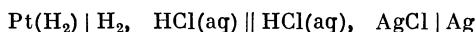
Из термодинамики известно, что производная изобарного потенциала реакции ΔG по давлению равна изменению объема системы при стехиометрическом превращении:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \quad (1.22)$$

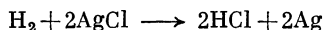
Используя уравнение (1.9) $\Delta G = nF\varepsilon_0$, найдем

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{nF} \quad (1.23)$$

Рассмотрим для примера влияние давления на потенциал водородного электрода, измеренный по отношению к хлорсеребряному. Ячейку в этом случае можно представить в виде



а реакцию ячейки



Валентность электродной реакции $n = 2$. Если пренебречь изменениями объемов жидких и твердых фаз, то изменение объема нашей системы при стехиометрическом превращении $\Delta V = -RT/p$. Соответственно уравнение (1.23) преобразуется:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{p} \quad (1.24)$$

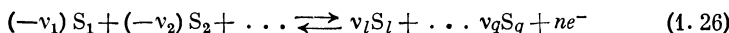
и после интегрирования найдем:

$$\varepsilon_0 = E - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} \quad (1.25)$$

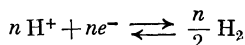
Зависимость (1.25) подтверждается на опыте в широком интервале давлений (от 10^{-2} до 10^3 атм.)²⁰⁻²².

§ 15. Зависимость равновесного напряжения ячейки от концентрации (общий случай)

Равновесное напряжение ячейки ε_0 зависит не только от температуры и давления, что уже рассмотрено, но и от концентраций c_j (точнее активностей a_j) веществ S_j , участвующих в реакции ячейки. Выберем цепь, составленную из любого электрода и нормального водородного электрода. Реакция ячейки аддитивно складывается из двух электродных реакций:



и



Стехиометрические коэффициенты ν_j окисленных веществ, фигурирующих в правой части уравнения (1. 26), нужно в дальнейшем учитывать как положительные. Такие же коэффициенты восстановленных веществ (левая часть) — как отрицательные. Индексом j обозначен порядковый номер любого из реагирующих веществ от 1 до q .

Равновесное напряжение ячейки связано уравнением (1. 9) с изобарным потенциалом реакции ячейки или, что эквивалентно, уравнением (1. 11) с алгебраической суммой химических потенциалов участвующих в этой реакции веществ. Но химический потенциал зависит от концентрации c_j , или, точнее, от активности соответствующего компонента a_j :

$$\mu_j = \bar{\mu}_j + RT \ln a_j \quad (1. 27)$$

Подставляя уравнение (1. 27) в (1. 11), приходим к уравнению Нернста

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \sum \nu_j \ln a_j \quad (1. 28)$$

Значение валентности n электродной реакции может быть взято из уравнения (1. 26). Через E_0 обозначено постоянное выражение

$$E_0 = \frac{1}{2F} \bar{\mu}_{\text{H}_2} - \frac{1}{F} \bar{\mu}_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}} + \frac{1}{nF} \sum \nu_j \bar{\mu}_j$$

которое для нормального водородного электрода при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ и $a_{\text{H}^+} = 1$ ($p\text{H} = 0$) переходит в следующее

$$E_0 = \frac{\bar{\mu}_{\text{H}_2}}{2F} - \frac{\bar{\mu}_{\text{H}^+}}{F} + \frac{1}{nF} \sum \nu_j \bar{\mu}_j$$

где E_0 — характерный для любого данного электрода нормальный потенциал.

В дальнейшем уравнение (1. 28) будет неоднократно применяться к различным конкретным электродам, поэтому здесь соответствующие примеры можно не приводить.

В последних параграфах неоднократно встречался множитель RT/F . Этот множитель имеет размерность напряжения и при температуре 298°K равен

$$\frac{RT}{F} = \frac{1,987 \cdot 298}{0,239 \cdot 96491,2} \cdot 10^9 = 25,7 \text{ мв}$$

Чаще всего выражение RT/F стоит как множитель перед натуральным логарифмом. При переходе к десятичным логарифмам множитель принимает значение:

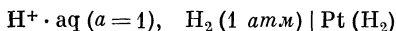
$$2,303 \frac{RT}{F} = 59,2 \text{ мв}$$

Это численное значение справедливо для температуры 25°C^* .

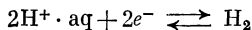
§ 16. Нормальный водородный электрод как электрод сравнения

Поскольку абсолютная величина разности потенциалов (напряжение Гальвани) между электролитом и металлом до сих пор не может быть определена, приходится относить потенциал интересующего нас электрода к потенциалу какого-либо электрода сравнения. Наиболее употребительным из них стал, как мы уже говорили, нормальный водородный электрод, потенциал которого, по соглашению, принят равным нулю. Положительным считается потенциал того электрода, который в паре с водородным (при осуществлении между ними электролитического контакта) оказывается положительным электродом. Электрод, который в такой цепи имеет обратный знак, имеет отрицательный потенциал**. Чтобы показать, что потенциал какого-либо электрода измерен по отношению к нормальному водородному электроду***, обычно употребляют индекс h или Н.

Нормальный водородный электрод представляет собой платинированную платиновую пластинку, которая погружена в раствор кислоты с активностью водородных ионов 1 моль/л и омывается водородом при давлении 1 атм (см. стр. 63). Символической записью его будет



а протекающая в нем электродная реакция выражается суммарным уравнением



Б. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОННО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ (МЕТАЛЛ/ИОНЫ МЕТАЛЛА)

§ 17. Виды ионно-металлических электродов

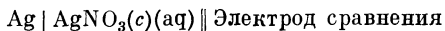
Простейший ионно-металлический электрод образуется при погружении металла в раствор, содержащий катионы того же металла (например, при погружении серебра в раствор AgNO_3).

* При 20°C этот множитель равен $58,1 \text{ мв}$.

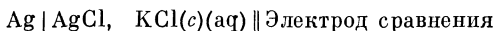
** См. примечание * на стр. 24.

*** Или, как часто говорят, в нормальной водородной шкале. (Прим. перев.)

Такой электрод называется *электродом первого рода*. Потенциал его зависит от концентрации ионов металла в растворе, как это было показано в § 15. Электрод, выбранный в качестве примера, можно записать в виде

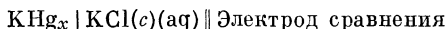


Другой вид электродов этой группы получается при погружении металла в раствор, образующий с катионами этого металла труднорастворимое соединение. Последнее либо покрывает слоем поверхность металла, либо присутствует в виде осадка в электролите. Примером такого электрода может быть серебро, покрытое слоем хлористого серебра и погруженное в раствор хлорида калия, его можно записать в виде



Потенциал зависит от концентрации хлор-ионов. Такие электроды называются *электродами второго рода*.

Еще один возможный вариант* ионно-металлического электрода — это электрод, в котором за счет образования сплава изменяется концентрация (или, точнее, активность) катионов в металлической фазе. В качестве примера можно назвать амальгамнокалиевый электрод в растворе хлорида калия



§ 18. Возникновение разности потенциалов.

Кинетические и термодинамические представления

Возникновение разности потенциалов металл — электролит на ионно-металлическом электроде основано на переходе катионов из металла в электролит или в обратном направлении. Скорости прямого и обратного перехода в общем случае неодинаковы. Они зависят от величины разности потенциалов металл — электролит, а значит, и от измеряемого электродного потенциала.

Если во внешней цепи ток не идет, а растворение металла происходит быстрее, чем его осаждение, то металл по отношению к электролиту заряжается отрицательно. Его потенциал становится более отрицательным, по сравнению с потенциалом раствора. В результате скорость растворения металла уменьшается, а скорость его осаждения растет. Сдвиг потенциала в отрицательную

* Автор не упоминает о системах, которые известны в литературе, как *электроды третьего рода*. Они состоят из металла M' , весьма труднорастворимой его соли $M'A'$, более растворимой соли второго металла с тем же анионом $M''A'$ и, наконец, раствора хорошо растворимой соли этого второго металла $M''A''$. См., например: Глестон, Введение в электрохимию, Издательский центр, 1951, стр. 247. (Прим. перев.)

сторону продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение ϵ_0 , при котором скорости растворения и осаждения металла становятся совершенно одинаковыми.

Если, напротив, в начальный момент потенциал электрода отрицательнее равновесного, то осаждение происходит быстрее, чем растворение. Переходящие на металл положительные заряды сдвигают его потенциал в положительную сторону, и это продолжается до тех пор, пока опять-таки не будет достигнут равновесный потенциал, при котором

выравниваются скорости прямого и обратного переходов.

При отсутствии внешнего тока равновесный потенциал всегда достигается как устойчивое конечное значение. Поскольку скорость осаждения зависит от концентрации ионов металла в растворе, эта концентрация влияет на равновесный потенциал [ср. ур. Нернста (1. 28)]. Все эти представления будут рассмотрены более подробно в § 51.

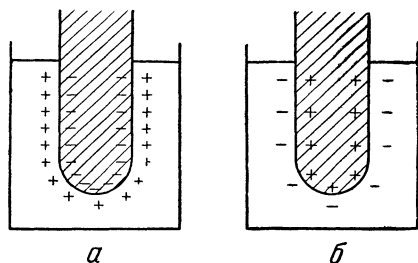


Рис. 5. Возникновение разности потенциалов в системе металл — раствор в случае, когда давление растворения больше (а) и меньше (б) осмотического давления.

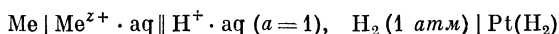
Прежде чем механизм установления разности потенциалов металл — раствор был выяснен на основе учения о кинетике электродных процессов, Нернст дал этому явлению термодинамическое истолкование. По его теории у металла имеется способность посылать свои ионы в раствор, который их сольватирует. Эту способность можно охарактеризовать некоторым давлением, или давлением растворения, имеющим для каждого металла свою определенную величину. Со стороны раствора давлению растворения противодействует осмотическое давление растворенных, сольватированных ионов. За счет разности двух давлений и возникает разность потенциалов. Если бы оба давления были одинаковы, то равновесие достиглось бы сразу без всякого электрического поля.

На рис. 5а схематически изображен случай, когда давление растворения больше осмотического давления. Положительные ионы, оставляя в металле электроны, переходят в электролит. Возникающая при этом разность потенциалов уменьшает тенденцию к дальнейшему переходу ионов в раствор, т. е. как бы уменьшает давление растворения. Это продолжается до тех пор, пока снижающееся давление растворения не станет в точности равно осмотическому давлению. Тогда и устанавливается равновесие и соответствующий ему равновесный потенциал.

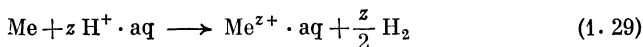
На рис. 5б давление растворения меньше осмотического. Здесь ионы до тех пор переходят из электролита на металл, пока в результате возникновения разности потенциалов (направленной уже в противоположную сторону) оба давления опять-таки не выравниваются. Падение потенциала, по представлениям Нернста, в обоих случаях локализовано внутри возникающего на поверхности двойного электрического слоя. Ни знак, ни величина заряда неизвестны. Для того чтобы определить их, нужно узнать величину абсолютного нуля потенциала (см. § 45).

§ 19. Зависимость потенциала ионно-металлического электрода от концентрации

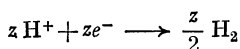
Если потенциал ионно-металлического электрода отнесен к нормальному водородному, то его зависимость от концентрации участвующих в реакции компонентов электрода выражается уравнением Нернста (ур. 1. 28). Для непосредственного измерения такого потенциала должна быть составлена ячейка



в которой протекает реакция



Эта реакция ячейки получается в результате суммирования электродных реакций водородного электрода:



и ионно-металлического:



Валентность последней $n = z$. Уравнение (1. 30) есть частный случай общего уравнения (1. 26) при условии, что

$$\nu_{\text{Me}} = -1 \text{ и } \nu_{\text{Me}^{z+}} = +1$$

Соответственно из (1. 28) вытекает частная форма уравнения Нернста для ионно-металлического электрода

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (1. 31)$$

где E_0 — нормальный потенциал.

Уравнение (1. 31) справедливо, если нет никакого падения потенциала внутри электролита, и если на металлическом электроде полностью заторможена реакция $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$, а на платиновом электроде — реакция разряда ионов металла. При этом, строго говоря, металлический и водородный электроды должны иметь один и тот же электролит, насыщенный водородом при давлении 1 атм и содержащий металлические ионы с активностью $a_{\text{Me}^{z+}}$ и водородные ионы с активностью $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л. Электролит можно, однако, разделить диафрагмой на две части, так чтобы в каждой из них находился только один электрод. Такое разделение само по себе не может привести к появлению между двумя частями электролита какой-либо разности потенциалов, и напряжение ячейки, в соответствии с рис. 2 (стр. 23), сохраняет значение ϵ_0 . Металлический электрод, благодаря уже упомянутому торможению, должен быть нечувствителен к элементарному водороду и его ионам. Следовательно, из принадлежащего ему объема электролита можно полностью удалить оба эти компонента, и напряжение ячейки не изменится, если только в объеме сохранится прежняя активность ионов металла. Точно так же не повлияет на величину ϵ_0 удаление ионов металла из пространства водородного электрода, если там не изменится активность ионов водорода и давление газообразного водорода.

Таким образом, возможность протекания на электродах второй электродной реакции можно исключить, отделив соответствующие вещества от соседнего электродного пространства диафрагмой. Если на поверхности раздела электролитов не возникнет скачок потенциала $\Delta\phi^*$, то в ячейке установится равновесный потенциал ϵ_0 . Правда, при этом ячейка становится термодинамически не вполне обратимой, так как происходит постепенная диффузия веществ через диафрагму **. Более подробно о величине разности потенциалов на границе электролит — электролит мы будем говорить в § 30—32.

* О том, как это может быть достигнуто, см. § 33.

** Попытка автора дать наглядное представление о роли отдельных участков гальванической цепи, служащей для измерения электродного потенциала в водородной шкале, может вызвать некоторый интерес с точки зрения методики изложения материала. Поэтому она дана в тексте без сокращений. Однако вряд ли можно принять ее без оговорок. В ходе рассуждения автор вынужден на время «забывать» о том, что удаление ионов водорода из одного электродного пространства и ионов металла из другого обязательно приводит к возникновению скачка потенциала на границе растворов (см. § 30—32). Только это упрощение и позволяет ему прийти к нужному результату. Но, если такое упрощение сделать, то конечный логический вывод получается сам собой на основе изложенного в § 3 и § 11. (Прим. перев.)

Активность чистого металла считается равной единице*. Поэтому для чистого металлического электрода уравнение (1. 31) может быть еще несколько упрощено

$$\epsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (1. 32)$$

где a — активность металлических ионов; z — валентность; E_0 — нормальный потенциал данного электрода Me/Me^{z+} .

Из уравнения непосредственно видно, что E_0 есть потенциал металлического электрода при активности ионов металла в растворе, равной 1 моль/л.

Вещества, не принимающие участия в электродной реакции, не оказывают непосредственного влияния на электродный потенциал. Они могут, однако, воздействовать на него косвенно, меняя коэффициент активности металлических ионов. Уравнение (1. 32) экспериментально было подтверждено во всех исследованных электродных системах типа Me/Me^{z+} .

§ 20. Нормальный потенциал ионно-металлического электрода

Как следует из пояснения к уравнениям (1. 31) и (1. 32), нормальный потенциал E_0 есть некоторая величина, характерная для данного металла и данной степени валентности его ионов в соответствующем растворителе. В табл. 2 приведены в порядке убывания нормальные потенциалы для ряда металлов в водных растворах. Это так называемый ряд напряжений химических элементов, который, хотя и не в столь совершенном виде, был установлен еще Вольта.

Ионно-металлические электроды, имеющие отрицательное значение E_0 , обладают в растворах с не слишком большой активностью металлических ионов более отрицательным потенциалом, чем водородный электрод в сильно кислых растворах. При коротком замыкании такого электрода с платиноводородным между ними протекает ток; металл растворяется, а на платине выделяется водород. Тот же процесс может протекать и на самом металле, который при этом растворяется с выделением водорода. Такие металлы называют «неблагородными». У щелочных и щелочноземельных металлов эта тенденция к вытеснению водорода настолько велика и растворяются они в любом водном растворе настолько быстро, что определение их нормальных потенциалов обычными

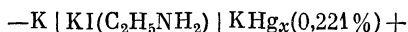
* Шкалы, применяемые для выражения активности металла и активности его ионов в растворе, различны.

ТАБЛИЦА 2

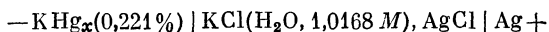
Нормальные потенциалы электродов Me/Me^{z+} при 25° С
в водных растворах²³

Электрод	$E_0, \text{ в}$	Электрод	$E_0, \text{ в}$
Au/Au ⁺	Около +1,68	Ga/Ga ³⁺	-0,53
Au/Au ³⁺	+1,50	Cr/Cr ³⁺	-0,74
Pd/Pd ²⁺	+0,987	Zn/Zn ²⁺	-0,763
Ag/Ag ⁺	+0,7991	V/V ²⁺	Около -1,18
Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,789	Mn/Mn ²⁺	-1,18
Cu/Cu ⁺	+0,521	Zr/Zr ⁴⁺	-1,53
Cu/Cu ²⁺	+0,337	Ti/Ti ²⁺	-1,63
Bi/BiO ⁺	+0,32	Al/Al ³⁺	-1,66
As/HAsO ₂	+0,247	Be/Be ²⁺	-1,85
H ₂ /H ⁺	0	Mg/Mg ²⁺	-2,37
Fe/Fe ³⁺	-0,036	Ce/Ce ³⁺	-2,48
Pb/Pb ²⁺	-0,126	Na/Na ⁺	-2,714
Sn/Sn ²⁺	-0,136	Ca/Ca ²⁺	-2,87
Ni/Ni ²⁺	-0,250	Sr/Sr ²⁺	-2,89
Co/Co ²⁺	-0,277	Ba/Ba ²⁺	-2,90
Tl/Tl ⁺	-0,3363	Rb/Rb ⁺	-2,925
In/In ³⁺	-0,342	K/K ⁺	-2,925
Cd/Cd ²⁺	-0,403	Li/Li ⁺	-3,045
Fe/Fe ²⁺	-0,440		

методами невозможно. Чтобы найти их, приходится сначала измерять разность потенциалов между этим металлом и его амальгамой в неводном растворе, а затем потенциал той же амальгамы в водном электролите. Так, Льюис и Кейес²⁴ нашли, что напряжение ячейки

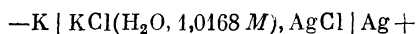


составляет $-1,0478 \text{ в}$. Напряжение ячейки



по Армбурстеру и Греншоу²⁵ равна $-2,1236 \text{ в}$.

Отсюда для



можно найти $\epsilon = -3,1714 \text{ в}$. Нормальный потенциал хлорсеребряного электрода (в растворе с единичной активностью хлористого калия) равен $+0,2225 \text{ в}$ по водородной шкале (см. § 23).

В растворе с концентрацией хлористого калия 1,0168 M средний коэффициент активности $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} = 0,605$, и, соответственно $a_{KCl} = 0,615$ моль/л. Это соответствует потенциалу хлорсеребряного электрода +0,2350 в. Значит потенциал калия в растворе с $a_{KCl} = 0,615$ моль/л должен составлять -2,9364 в, а нормальный потенциал $E_0 = -2,9239$ в [по ур. (1. 32)]. Аналогично были определены и нормальные потенциалы остальных щелочных и щелочноземельных металлов.

§ 21. Концентрационные цепи с переносом

Равновесный потенциал электрода Me/Me^{z+} зависит, как мы видели, от активности металлических ионов в растворе. Поэтому, если два электрода с одним и тем же металлом, но различной концентрацией его ионов в растворе $c_2 \neq c_3$ электролитически соединить через проводящую диафрагму, сильно тормозящую диффузию и смешение компонентов, то потенциалы двух соответствующих кусков электродного металла будут различны (см. рис. 6).

Полная разность потенциалов, как показано на рисунке, складывается из трех частей, соответствующих трем межфазным границам:

$$\epsilon = (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_{1'})$$

При выводе уравнения (1. 32) разность потенциалов между растворами $(\varphi_2 - \varphi_3)$ предполагалась равной нулю. Сопоставляя с уравнением (1. 32) только что написанное уравнение, можно записать

$$(\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_3 - \varphi_{1'}) = \frac{RT}{zE} \ln \frac{a_2}{a_3} = \epsilon - (\varphi_2 - \varphi_3)$$

Следовательно, напряжение нашей концентрационной цепи

$$\epsilon = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_3} + \epsilon_d \tag{1. 33}$$

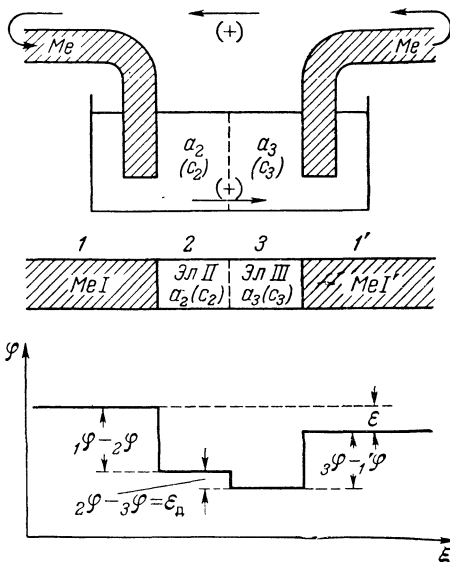


Рис. 6. Схема уровней потенциала в концентрационной цепи с переносом.

где ϵ_d — разность потенциалов раствор — раствор, или так называемый жидкостный *диффузионный потенциал*.

Величину ϵ можно термодинамически найти также по изменению изобарно-изотермического потенциала при прохождении через цепь zF кулонов [см. ур. (1.10)]. Напомним, что при расчетах такого рода объемы фаз (в данном случае объемы растворов) предполагаются настолько большими, чтобы протекание zF кулонов не могло вызвать в них никакого заметного изменения концентрации. Пропускание через ячейку тока в направлении, которое указано на рисунке, сопровождается растворением металла из фазы 1 и осаждением точно такого же количества металла в фазу 1'. В итоге не наблюдается ни растворения, ни осаждения металла. Происходит, однако, перенос его соли из фазы 3 в фазу 2. При этом должна освобождаться теплота разбавления (если $a_2 < a_3$) или затрачиваться теплота концентрирования (если $a_2 > a_3$).

Таким образом, для вычисления ΔG необходимо определить количество переносимой соли металла. Полное приращение или убыль количества этой соли в каждом из электродных пространств можно найти как сумму двух слагаемых: количества ионов, образовавшихся или, соответственно, осажденных в виде металла на электроде, и количества ионов, унесенных или принесенных током через диафрагму. При прохождении z *фарадеев* первое из этих слагаемых, как известно, равно одному грамм-иону, а второе определяется так называемыми числами переноса катионов t_+ и анионов t_- , причем $t_+ + t_- = 1$ (см. § 29). Ниже приведены все обсуждаемые величины, из которых видно, что полное превращение в ячейке сводится к переносу t_- молей бинарного электролита MeA из раствора с концентрацией c_3 в раствор с концентрацией c_2 .

Электролит	Эл. II	Эл. III		
Ионы	Me^{z+}	A^{z-}	Me^{z+}	A^{z-}
Превращение по закону Фарадея	+1	0	-1	0
Перенос током через диафрагму	$-t_+$	$+t_-$	$+t_+$	$-t_-$
Полное превращение . . .	$+(1-t_+)$	$+t_-$	$-(1-t_+)$	$-t_-$

Изобарно-изотермический потенциал этой реакции

$$\Delta G = t_- (\bar{\mu}_{Me^+}^2 - \bar{\mu}_{Me^+}^3) + t_+ (\bar{\mu}_{A^-}^2 - \bar{\mu}_{A^-}^3)$$

Если учесть, что $\mu_j = \bar{\mu}_j + RT \ln a_j$, то

$$\Delta G = t_- RT \ln \frac{2^{a_{Me^+}} \cdot 2^{a_{A^-}}}{3^{a_{Me^+}} \cdot 3^{a_{A^-}}} = 2t_- RT \ln \frac{a_2^*}{a_3^*} \quad (1.34)$$

* Активность бинарной соли $a = \sqrt{a_A \cdot a_K}$.

Или в сочетании с (1. 10)

$$\varepsilon = {}_2\Phi - {}_3\Phi = 2t_- \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_3} \quad (1. 35)$$

Для возникновения этого напряжения существенным, как мы видели, оказывается перенос ионов из одного электролита в другой. Ячейки этого типа известны как *концентрационные цепи с переносом* *.

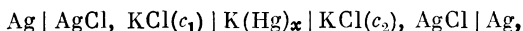
Если по обе стороны от диафрагмы ввести в растворы в равном количестве большой избыток постороннего электролита, то уравнение (1. 35) упрощается. При этом число переноса металлических ионов, участвующих в реакции, приближается к нулю, и переносятся только посторонние ионы, концентрация которых по обе стороны одинакова. Соответственно реакция ячейки (при протекании z фарадеев) сводится уже к концентрированию или разбавлению целого моля MeA, и уравнение (1. 35) переходит в следующее:

$$\varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_3} \quad (1. 36)$$

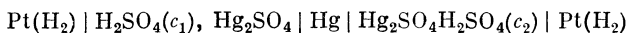
Таким образом, при добавлении к растворам достаточно большого избытка постороннего электролита диффузионный потенциал, входящий в уравнение (1. 33), становится равным нулю.

§ 22. Концентрационные цепи без переноса

Концентрационные цепи без переноса (см. рис. 7) впервые были исследованы Мак-Иннесом и Паркером ²⁶. Это цепи типа



или



Отличительной чертой их является то, что они состоят из двух включенных навстречу друг другу однотипных ячеек с разной концентрацией электролита. Проводящее соединение между ячейками осуществляется через металл. Ионный контакт отсутствует. Поэтому при протекании тока в цепи ионы, как таковые, не переносятся из раствора в раствор — отсюда и название самих цепей.

В наиболее общем случае оба электролита подобной цепи содержат некоторое вещество $\text{Me}_{v_+}\text{A}_{v_-}$ в различных концентрациях

* Перенос ионов через границу растворов можно только приближенно рассматривать, как термодинамически обратимый. Ионы на границе не находятся в равновесии и диффундируют из одного раствора в другой (§ 28—33).

c_1 и c_2 . В каждой ячейке потенциал одного из электродов, образованных с участием общего электролита, зависит, по закону Нернста, от концентрации катионов, а потенциал другого — от концентрации анионов.

Чтобы в электролите Эл I образовать, а из электролита Эл II осадить один моль $Me_{v_+}A_{v_-}$, необходимо пропустить через nF кулонов электричества, причем валентность электродной реакции $n = v_+ \cdot z_+ = v_- \cdot z_-$. Такой процесс эквивалентен термодинамически обратимому переносу одного моля $Me_{v_+}A_{v_-}$ из раствора с концентрацией c_2 в раствор с концентрацией c_1 .

Изобарный потенциал этого процесса *

$$\Delta G = (v_+ + v_-) RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

И в соответствии с уравнением (1. 10) напряжение ** концентрационной цепи без переноса выражается уравнением

$$\varepsilon = (v_+ + v_-) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1. 37)$$

Рис. 7. Концентрационная цепь без переноса (по Мак-Иннесу и Паркеру ²⁶).

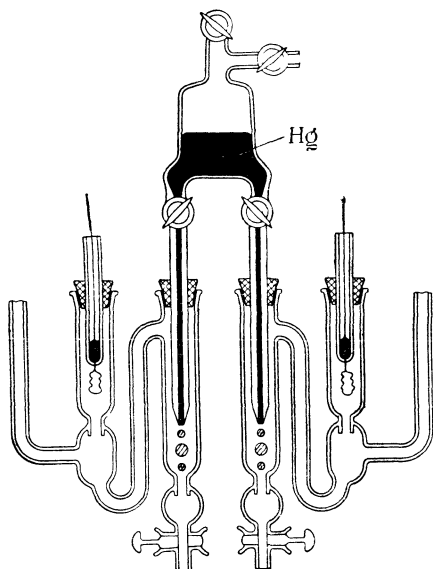
В записанной выше цепи с растворами хлорида калия $v_+ = 1$, $v_- = 1$, $n = 1$ и множитель $(v_+ + v_-) 1/n$ в уравнении (1. 37) равен 2. Во второй цепи $v_+ = 2$, $v_- = 1$, $n = 2$ и упомянутый множитель равен 1,5.

Попытаемся пояснить смысл уравнения (1. 37) с несколько иной точки зрения. На рис. 8 показано, как изменяется потенциал в цепи с растворами хлорида калия. По уравнению (1. 32) разность между потенциалами двух имеющих в ней амальгамно-калиевых электродов равна

$${}_3\Phi - {}_5\Phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{z^{a_{K^+}}}{5^{a_{K^+}}} \quad (1. 38)$$

* Средняя активность электролита $Me_{v_+}A_{v_-}$ определяется, как $a^{v_++v_-} = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}$.

** Этот знак напряжения справедлив, если внешними являются электроды первого рода, как в примере цепи с растворами серной кислоты. Противоположный случай рассматривается автором ниже. (Прим. перев.)



Для электродов второго рода, какими являются электроды Ag/AgCl, KCl, справедливо уравнение (1. 43), которое будет выведено в следующем параграфе. так что

$$\begin{aligned}
 ({}_1\varphi - {}_3\varphi) + ({}_5\varphi - {}_1\varphi) &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{{}_3a_{\text{Cl}^-}}{{}_5a_{\text{Cl}^-}} = \\
 &= {}_1\varphi - {}_1\varphi - ({}_3\varphi - {}_5\varphi) = \varepsilon - ({}_3\varphi - {}_5\varphi)
 \end{aligned}
 \tag{1. 39}$$

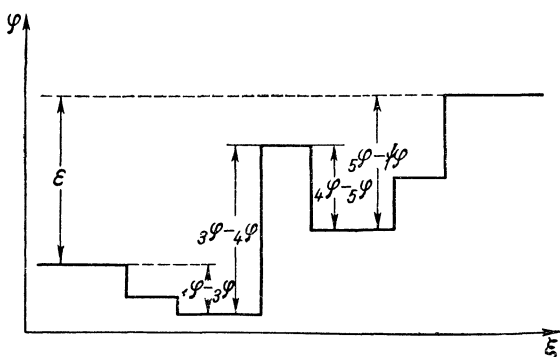


Рис. 8. Схема уровней потенциала в концентрационной цепи без переноса (знаки и величины скачков выбраны произвольно).

Из уравнений (1. 38) и (1. 39) следует *

$$\varepsilon = -\frac{RT}{F} \ln \frac{{}_3a_{\text{K}^+} \cdot {}_3a_{\text{Cl}^-}}{{}_5a_{\text{K}^+} \cdot {}_5a_{\text{Cl}^-}} = -2 \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_3a_{\text{KCl}}}{{}_5a_{\text{KCl}}} = -2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{1. 40}$$

где

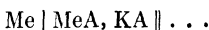
$$a_{\text{KCl}} = \sqrt{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Измерение напряжения концентрационных цепей без переноса позволяет определить достаточно точно отношение активностей и является одним из лучших способов определения точных значений среднего коэффициента активности γ_{\pm} .

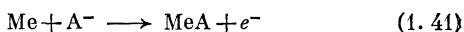
* По сравнению с уравнением (1. 37) знак уравнения (1. 40) противоположен, так как здесь внешними являются электроды второго рода (см. также прим. перев. на стр. 54).

§ 23. Электроды второго рода

Определение электродов этого типа дано в § 17. Электродный металл в них находится в равновесии со своей труднорастворимой солью, а в электролите в составе какого-либо хорошо растворимого соединения присутствует анион этой соли. Потенциал электрода второго рода зависит именно от концентрации этого аниона. В общем случае электродам этого типа соответствует символическая запись



При протекании через такой электрод анодного тока идет процесс



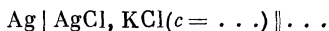
применительно к которому уравнение (1.28) можно представить в виде

$$\epsilon_0 = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{A}^-} \quad (1.42)$$

Логарифмы активностей металла и соли, как постоянные величины, входят здесь в величину E_0 .

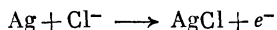
Из электродов второго рода наиболее употребительны *хлорсеребряный, каломельный, сульфатно-ртутный и окисно-ртутный*, которые часто используют в качестве электродов сравнения.

Хлорсеребряный электрод



подробно описан Брауном²⁷. Конструкция его видна из рис. 9. Для приготовления электрода серебряная проволока анодно хлорируется в растворе хлорида калия, покрываясь при этом плотным слоем AgCl . Хлорированная проволока погружается

либо в насыщенный, либо в молярный, либо в децимолярный раствор KCl . Анодная реакция этого электрода



Здесь $n = 1$, $\nu_{\text{Cl}^-} = -1$, и потенциал электрода, в соответствии с уравнением (1.28) или (1.42)

$$\epsilon_0 = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (1.43)$$

Уравнение (1.43) можно вывести и из специального уравнения Нернста для металлического электрода (1.32), если выразить

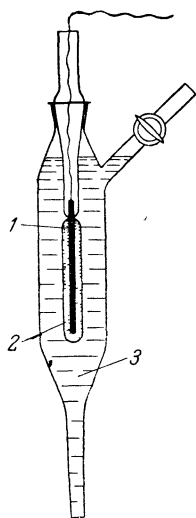


Рис. 9. Хлорсеребряный электрод:

1 — серебряная проволока; 2 — слой AgCl ; 3 — раствор KCl .

в нем активность металлических ионов через произведение растворимости хлористого серебра $PR = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$ и активность ионов хлора в растворе $a_{Ag^+} = PR/a_{Cl^-}$:

$$\varepsilon_0 = E_{0, Ag} + \frac{RT}{F} \ln PR - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (1.43a)$$

Из этого уравнения непосредственно следует, что нормальный потенциал хлорсеребряного электрода и нормальный потенциал серебряного электрода в растворе его ионов $E_{0, Ag}$ связаны следующим соотношением:

$$E_{0, Ag/AgCl} = E_{0, Ag} + \frac{RT}{F} \ln PR_{AgCl}$$

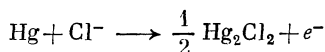
Из опыта известно, что $E_{0, Ag/AgCl} = 0,2225 \text{ в}^{28}$, а $E_{0, Ag} = +0,799 \text{ в}$. Отсюда можно рассчитать произведение растворимости $PR = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2/\text{л}^2$ при 25° C .

Совершенно аналогично хлорсеребряному образуются и ведут себя бром- и иодсеребряные электроды. Только вследствие еще меньшей растворимости бромида и иодида серебра их потенциалы еще более отрицательны. У бромсеребряного электрода ²⁹ $E_{0, Ag/AgBr} = +0,0711 \text{ в}$, а у иодсеребряного ³⁰ $E_{0, Ag/AgI} = -0,1522 \text{ в}$ при 25° C .

Каломельный электрод представляет собой ртуть, покрытую взвесью каломели, в растворе хлорида калия (см. рис. 10). Его символическое обозначение:



Анодная реакция электрода



Здесь также $n = 1$ и $\nu_{Cl^-} = -1$, так что потенциал выражается уравнением, идентичным уравнению (1.43), только нормальный потенциал ³¹ $E_0 = +0,2681 \text{ в}$.

Ртутно-сульфатный электрод состоит из ртути и покрывающей ее взвеси закисной серноокислой ртути в растворе серной кислоты или сульфата калия

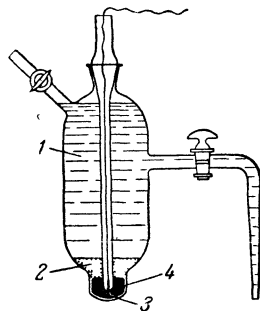
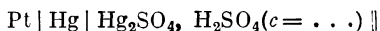
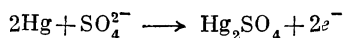


Рис. 10. Каломельный электрод:

1—раствор KCl; 2—паста Hg_2Cl_2 ; 3—игла из платины; 4 — ртуть.

Его анодная реакция:

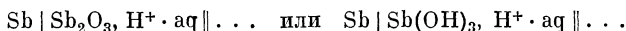


Поскольку здесь $n = 2$, а $\nu_{\text{SO}_4^{2-}} = -1$, потенциал электрода описывается уравнением

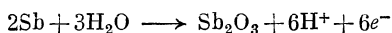
$$\varepsilon_0 = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (1.44)$$

где при учете диссоциации HSO_4^- -ионов 32
 $E_0 = +0,6141$ в.

Электродом второго рода является и *сурьмяный электрод*, применяемый при измерении рН. Он образуется путем покрытия сурьмы окисным или гидроксидным слоем:

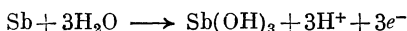


Соответственно, анодная реакция электрода



где $n = 6$

или



где $n = 3$.

Обеим реакциям соответствует одна и та же зависимость 33 потенциала от рН:

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{ рН} \quad (1.45)$$

Такая же зависимость справедлива для смешанных оксигидратов, как трех-, так и пятивалентной сурьмы.

В. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 24. Возникновение окислительно-восстановительных потенциалов

В отличие от ионно-металлических электродов, где металл и раствор обмениваются катионами, в окислительно-восстановительных (О — В) электродах между этими фазами осуществляется электронный обмен. Для установления равновесного окислительно-восстановительного потенциала необходимо прежде всего, чтобы ионы металлов не переходили через границу фаз. Растворение или осаждение металла должно быть полностью подавлено, т. е. металл должен быть совершенно инертен.

Раствор О — В электрода должен обязательно содержать два компонента (например, ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}), которые при передаче электрона из раствора в металл или обратно могут взаимно переходить друг в друга. В свою очередь эти компоненты могут находиться в равновесии с другими веществами.

Механизм установления определенной разности потенциалов на границе металл — раствор основывается в подобной системе на том, что металл с какой-то скоростью отдает электроны окисленной форме вещества и одновременно получает их от восстановленной (в нашем примере соответственно ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}).

Если каким-то способом сообщить электроду начальный потенциал, при котором плотность тока, соответствующая первому процессу, окажется выше, то при отсутствии внешнего тока металл начнет заряжаться по отношению к раствору более положительно. Переход электронов в раствор при этом будет постепенно затрудняться, а переход их в обратном направлении будет становиться все легче. Соответственно ток отдачи электронов металлом будет падать, а обратный ток — расти. Если, наоборот, начальный потенциал окажется настолько высоким, что будет преобладать ток перехода электронов из раствора в металл, то разность потенциалов металл — раствор в отсутствие внешнего тока начнет самопроизвольно сдвигаться в отрицательном направлении. И снова это будет приводить к самоторможению более быстрого в данных условиях процесса и к ускорению противоположного.

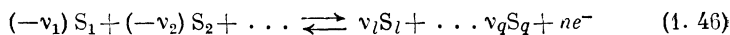
В обоих случаях самопроизвольное изменение разности потенциалов металл — раствор прекратится в тот момент, когда она достигнет значения, при котором плотности прямого и обратного токов будут равны друг другу. Установится некоторая характерная для данной системы разность потенциалов. В сумме с остальными межфазными разностями потенциалов, которые существуют в гальванической цепи, образованной данным электродом и электродом сравнения, эта разность и составляет так называемый окислительно-восстановительный потенциал. Описанные процессы будут рассматриваться еще в § 49.

Скорость отдачи электронов металлом должна зависеть от концентрации компонента, который является их акцептором (у нас Fe^{3+}), а скорость их присоединения к металлу — от концентрации компонента — донора (Fe^{2+}). Понятно поэтому, что и окислительно-восстановительный потенциал электрода должен зависеть от названных концентраций.

Иногда полагают, что для установления окислительно-восстановительного потенциала может быть необходимо промежуточное образование атомарного водорода, но это неверно.

§ 25. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации компонентов

Анодная реакция электрода, на котором устанавливается окислительно-восстановительный потенциал, состоит в том, что некоторая группа компонентов S_j при отдаче n электронов металлу образует на его поверхности другую группу компонентов S_j с определенным стехиометрическим выходом:



Равновесный потенциал такой реакции ε_0 должен подчиняться уравнению Нернста

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \sum \nu_j \ln a_j \quad (1.47)$$

Стехиометрические множители восстановленных компонентов, фигурирующих в левой части уравнения (1.46), подставляются в уравнение (1.47), как отрицательные, множители окисленных компонентов, представленных в правой части уравнения (1.46), — как положительные. Таким образом, производится суммирование по всем компонентам полной электродной реакции с активностями a_j (или концентрациями c_j).

Поясним равенство (1.47) на двух примерах. Электродная реакция окислительно-восстановительного $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ электрода записывается в виде $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$. Здесь $\nu_{\text{Fe}^{2+}} = -1$, $\nu_{\text{Fe}^{3+}} = +1$ и $n = 1$. Зависимость равновесного потенциала от активности компонентов в соответствии с уравнением (1.47) принимает вид

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1.48)$$

Окислительно-восстановительный потенциал электрода $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ определяется реакцией $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$, где $\nu_{\text{Mn}^{2+}} = -1$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -4$, $\nu_{\text{MnO}_4^-} = +1$, $\nu_{\text{H}^+} = +8$ и валентность электродной реакции $n = 5$. Соответственно равновесный потенциал выражается уравнением

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad (1.49)$$

**Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы при 25° С
в водных растворах**

Электрод	Электродная реакция	n	$E_0, \text{в}$
F ⁻ /F ₂	2F ⁻ → F ₂ + 2e ⁻	2	+2,87
Ag ⁺ /Ag ²⁺	Ag ⁺ → Ag ²⁺ + e ⁻	1	+1,98
Co ²⁺ /Co ³⁺	Co ²⁺ → Co ³⁺ + e ⁻	1	+1,82
H ₂ O/H ₂ O ₂	2H ₂ O → H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	2	+1,77
MnO ₂ /MnO ₄ ⁻	MnO ₂ + 2H ₂ O → MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻	3	+1,695
PbSO ₄ /PbO ₂	PbSO ₄ + 2H ₂ O → PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻	2	+1,685
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Ce ³⁺ → Ce ⁴⁺ + e ⁻	1	+1,6
Br ₂ /BrO ₃ ⁻	$\frac{1}{2}$ Br ₂ + 3H ₂ O → BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻	5	+1,52
Mn ²⁺ /MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺ + 4H ₂ O → MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻	5	+1,5
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	Mn ²⁺ → Mn ³⁺ + e ⁻	1	+1,5
Pb ²⁺ /PbO ₂	Pb ²⁺ + 2H ₂ O → PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻	2	+1,455
Cl ⁻ /Cl ₂	2Cl ⁻ → Cl ₂ + 2e ⁻	2	+1,3595
Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O → Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻	6	+1,33
Tl ⁺ /Tl ³⁺	Tl ⁺ → Tl ³⁺ + 2e ⁻	2	+1,25
Mn ²⁺ /MnO ₂	Mn ²⁺ + 2H ₂ O → MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻	2	+1,23
H ₂ O/O ₂	2H ₂ O → O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	4	+1,229
I ₂ /IO ₃ ⁻	$\frac{1}{2}$ I ₂ + 3H ₂ O → IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻	5	+1,195
Br ⁻ /Br ₂	2Br ⁻ → Br ₂ (ж) + 2e ⁻	2	+1,0655
NO/N ₂ O ₄	2NO + 2H ₂ O → N ₂ O ₄ + 4H ⁺ + 4e ⁻	4	+1,03
VO ²⁺ /V(OH) ₄ ⁺	VO ²⁺ + 3H ₂ O → V(OH) ₄ ⁺ + 2H ⁺ + e ⁻	1	+1,00
NO/HNO ₂	NO + H ₂ O → HNO ₂ + H ⁺ + e ⁻	1	+1,00
NO/NO ₃ ⁻	NO + 2H ₂ O → NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻	3	+0,96
HNO ₂ /NO ₃ ⁻	HNO ₂ + H ₂ O → NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻	2	+0,94
Hg ₂ ²⁺ /Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺ → 2Hg ²⁺ + 2e ⁻	2	+0,920
N ₂ O ₄ /NO ₃ ⁻	N ₂ O ₄ + 2H ₂ O → 2NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻	2	+0,80
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + e ⁻	1	+0,771
гидрохинон/хинон	гидрохинон → хинон + 2H ⁺ + 2e ⁻	2	+0,6995
H ₂ O ₂ /O ₂	H ₂ O ₂ → O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	2	+0,682
MnO ₄ ²⁻ /MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻ → MnO ₄ ⁻ + e ⁻	1	+0,564
HAsO ₂ /H ₃ AsO ₄	HAsO ₂ + 2H ₂ O → H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻	2	+0,559
I ⁻ /I ₂	2I ⁻ → I ₂ + 2e ⁻	2	+0,5355

Продолжение табл. 3

Электрод	Электродная реакция	n	$E_0, \text{в}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	1	+0,36
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$	1	+0,153
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	2	+0,15
$\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	1	+0,1
H_2/H^+	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	2	0
$\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$	$\text{V}^{2+} \longrightarrow \text{V}^{3+} + e^-$	1	-0,255
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$	$\text{Ti}^{2+} \longrightarrow \text{Ti}^{3+} + e^-$	1	около -0,37
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$	1	-0,41
$\text{H}_3\text{PO}_2/\text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2	-0,50
$\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + e^-$	1	-0,56
$\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{HPO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	2	-1,57

Для разбавленных растворов активность воды принимается равной единице*.

Величина E_0 есть *нормальный окислительно-восстановительный потенциал*, который имеет вполне определенное значение, характерное для данной окислительно-восстановительной системы. В табл. 3 приведен ряд нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, измеренных в нормальной водородной шкале. Самые положительные из них принадлежат системам с наиболее выраженными окислительными свойствами. Наоборот, системам с самыми сильными восстановительными свойствами соответствуют самые отрицательные потенциалы.

Вопреки употребительной классификации электродов в таблицу включены и газовые электроды: H^+/H_2 , O_2/OH^- , Cl_2/Cl^- , а также остальные галогенные электроды: Br_2/Br^- и I_2/I^- . Для всех названных электродов характерен именно электронный обмен между металлом и раствором. Следовательно, уже в силу того определения, которое было дано окислительно-восстановительному электроду, их нужно отнести к группе именно таких электродов. Парциальному давлению водорода, кислорода или хлора над раствором всегда соответствует определенная концентрация этих веществ в растворе. Поэтому для характеристики электрода и вычисления его равновесного потенциала по уравнению Нернста

* Активность воды в растворах больших концентраций можно найти, вычислив отношение парциального давления водяного пара над раствором к его давлению над чистой водой $a_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_0, \text{H}_2\text{O}$.

можно использовать как величину концентрации (или активности) этих компонентов в растворе, так и парциальное давление соответствующего газа над ним. От других окислительно-восстановительных электродов газовые электроды отличаются не качественно, а количественно, только тем, что уже при сравнительно малых концентрациях соответствующих веществ в растворе (10^{-2} — 10^{-3} моль/л) их парциальное давление над раствором может достигать величины порядка одной атмосферы.

§ 26. Водородный электрод

В § 16 уже говорилось, что в настоящее время наиболее употребительным электродом сравнения является нормальный водородный электрод. В общем случае потенциал водородного электрода есть устанавливающийся в контакте с инертным металлом окислительно-восстановительный потенциал системы, составленной из ионов водорода и растворенного H_2 . Поскольку равновес-

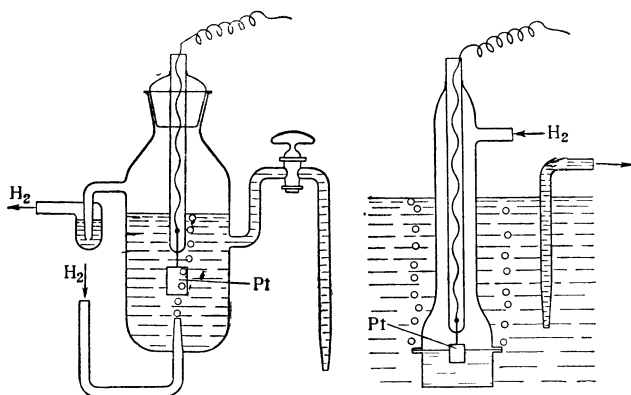


Рис. 11. Водородные электроды.

ная активность растворенного водорода пропорциональна парциальному давлению H_2 над раствором (или в продуваемых через раствор газовых пузырьках), электрод характеризуют обычно не активностью растворенного водорода, а его парциальным давлением в газе.

Как уже упоминалось, составными частями водородного электрода являются инертный металл (например, платина), соприкасающийся с ним электролит с активностью водородных ионов a_{H^+} и газообразный водород с парциальным давлением p_{H_2} , омывающий металл в виде пузырьков (рис. 11). Ни в растворе, ни в газе

не должно быть никаких посторонних окислителей или восстановителей, так как иначе равновесный водородный потенциал установиться не сможет.

Суммарная реакция водородного электрода в кислом растворе: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$. Поскольку здесь $\nu_{\text{H}^+} = +2$, $\nu_{\text{H}_2} = -1$, $n = 2$, а нормальный потенциал водородного электрода, по определению, равен нулю, уравнение (1. 47), так же, как и уравнение (1. 23) или (1. 25), дает

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}. \quad (1. 50)$$

Вводя величину $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, получим

$$\varepsilon_0 = -2,303 \frac{RT}{F} \left(\text{pH} + \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2} \right) \quad (1. 51)$$

Измерение окислительно-восстановительного потенциала водородного электрода при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ может быть, таким образом, использовано для определения pH раствора.

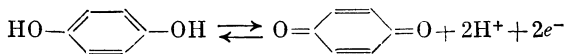
Водородный электрод от остальных окислительно-восстановительных электродов отличается тем, что водород в атомарной форме может в какой-то мере растворяться в водородном металле. Сильнее всего он растворяется в палладии. Поэтому электродный металл в водородном электроде можно, вообще говоря, рассматривать, как сплав водорода с металлом, и, соответственно классифицировать водородный электрод, как разновидность ионно-металлического. Однако водородный потенциал устанавливается и на тех металлах, в которых он практически нерастворим. Поэтому отнесение водородного электрода к группе окислительно-восстановительных вполне обосновано.

Ниже мы рассмотрим также некоторые окислительно-восстановительные электроды, у которых установление потенциала связано с реакцией в адсорбционном поверхностном слое ³⁴.

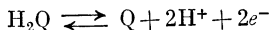
§ 27. Окислительно-восстановительные потенциалы органических систем

Среди органических окислительно-восстановительных систем чаще всего встречаются такие, в которых молекулы окисленной и восстановленной форм отличаются друг от друга на два водородных атома. Наиболее известен так называемый хиногидронный, или, точнее, хиноно-гидрохинонный электрод. Он состоит из электролитического раствора, в котором растворены хинон и гидрохинон, и погруженной в этот раствор платины или другого инертного металла.

Суммарная реакция такого электрода



или, в краткой форме



Для этой реакции $\nu_{\text{Q}} = +1$, $\nu_{\text{H}_2\text{Q}} = -1$, $\nu_{\text{H}^+} = +2$ и $n = 2$, а

$$\epsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Q}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Q}]} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Q}]}{[\text{H}_2\text{Q}]} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad (1.52)$$

Ла Мер и Бейкер установили, что приведенная зависимость потенциала от концентрации хинона и гидрохинона точнейшим образом соблюдается в действительности³⁵. Нормальный потенциал $E_0 = +0,6994$ в.

Вместо того, чтобы вводить в раствор хинон и гидрохинон по отдельности, можно воспользоваться их молекулярным соединением, хингидроном (H_2Q_2), который включает оба компонента в мольном соотношении 1 : 1. При растворении хингидрон почти полностью диссоциирует на хинон и гидрохинон*, причем отношение их концентраций, естественно, получается равным единице. Соответственно, логарифмический член в уравнении (1.52) оказывается равным нулю. В результате равновесный потенциал такого хингидронного электрода оказывается функцией только величины рН:

$$\epsilon_0 = E_0 - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (1.53)$$

Таким образом, рН раствора можно определить, добавив к нему небольшое количество хингидрона и измерив потенциал, который приобретает погруженная в этот раствор платина или другой благородный металл.

Впервые хингидронный электрод был исследован Габером и Руссом³⁷, а возможность его применения для определения рН установил Бильман³⁸. Хингидронный электрод теряет свои свойства, если в растворе есть более сильные окислители или восстановители, так как под их воздействием может меняться отношение концентраций хинона и гидрохинона. Кроме того, они могут вызвать протекание побочного электродного процесса, что приводит к установлению смешанного потенциала (§ 176). В обоих случаях потенциал будет искажен.

Эмпирически, впрочем, установлено, что при низких рН присутствие в растворе кислорода не сказывается существенно на

* При 25° С в воде константа диссоциации³⁶ $K = [\text{Q}] \cdot [\text{H}_2\text{Q}]/[\text{H}_2\text{Q}_2] = 0,289$.

результатах измерения. Однако при $pH > 8$ хингидронный электрод неприменим, так как под действием щелочи хингидрон претерпевает химические изменения и легко окисляется уже следами кислорода. Это было установлено Ла Мером и Парсонсом ³⁹.

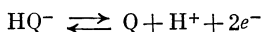
Хингидронный электрод подвержен и так называемой *солевой ошибке*, которая появляется в присутствии некоторых соединений преимущественно ионного, а иногда и молекулярного характера. Связана она с влиянием этих веществ на коэффициенты активности хинона и гидрохинона и нарушением соотношения $\gamma_Q/\gamma_{H_2Q} = 1$. Понятно, что при этом отношение a_Q/a_{H_2Q} также перестает быть равным единице, несмотря на одинаковость концентраций хинона и гидрохинона. Солевая ошибка была подробно исследована Говоркой и Дирингом ⁴⁰. Бильман и Йенсен ⁴¹ нашли, что она минимальна в насыщенных растворах хингидрона.

На *зависимости* окислительно-восстановительного потенциала органических веществ *от величины* pH во многих случаях сказывается их собственная диссоциация с отщеплением водородного иона или же, наоборот, присоединение этого иона к молекуле. Это явление имеет место и в системе хинон — гидрохинон. Правда, наблюдать его можно только в таких щелочных растворах ($pH \geq 9$), где для практических целей хингидронный электрод становится неприменим, но тем не менее суть явления удобно разобрать на примере именно этой системы, простейшей среди соответствующего класса веществ.

Гидрохинон в достаточно щелочных растворах диссоциирует сначала на ионы H^+ и HQ^- , а затем на $2H^+$ и Q^{2-} . Концентрации анионов HQ^- и Q^{2-} определяются условиями равновесия

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HQ^-]}{[H_2Q]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [Q^{2-}]}{[HQ^-]} \quad (1.54)$$

В той области pH , где гидрохинон почти полностью диссоциирован по первой ступени, а диссоциация по второй ступени еще практически нет, суммарная электродная реакция вместо $H_2Q = Q + 2H^+ + 2e^-$ приобретает вид

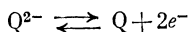


где $\nu_Q = -1$, $\nu_{HQ^-} = -1$, $\nu_{H^+} = +1$ и $n = 2$. Равновесный потенциал в соответствии с уравнениями (1.46) и (1.47) выражается в этом интервале pH уравнением

$$\varepsilon_0 = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[HQ^-]} + \frac{RT}{2F} \ln [H^+] \quad (1.55)$$

Изменение pH на единицу вызывает здесь при температуре $25^\circ C$ сдвиг потенциала уже не на 59,2, а только на 29,6 мВ. Даль-

нейшее увеличение рН приводит к полной диссоциации гидрохинона по второй ступени, и электродная реакция сводится к схеме



где $\nu_Q = +1$, $\nu_{Q^{2-}} = -1$, $\nu_{H^+} = 0$ и $n = 2$.

Равновесный потенциал перестает быть функцией рН:

$$\varepsilon_0 = E_0^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[Q^{2-}]} \quad (1.56)$$

На рис. 12 показана найденная Конаном, Каном, Физером и Курцем⁴² зависимость потенциала от рН для системы, состоящей из β -антрахиносulfата и его восстановленной формы. Отчетливо видны прямолинейные участки, соответствующие уравнениям (1.52), (1.55) и (1.56). При проведении вывода в общей форме эти три уравнения объединяются в одно:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ox]}{[Boc]} + \\ + \frac{RT}{2F} \ln ([H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2) \end{aligned} \quad (1.57)$$

По уравнению (1.57) и рассчитаны прямые, представленные на рис. 12.

Рассмотренная схема диссоциации не является единственной. Иногда диссоциирует и окисная форма. Подобные варианты широко обсуждались Кларком⁴³ и Михаэлисом⁴⁴. Иногда на зависимость потенциала от рН влияет, как уже упоминалось, присоединение ионов водорода к одной из форм. Такова, например, система, образуемая метиленовым голубым и его лейкооснованием^{45, 46}.

При растворении хиноидов совместно с восстановленными веществами может происходить их диспропорционирование с образованием большего или меньшего количества вещества, имеющего промежуточную степень окисленности. Это так называемые семихиноны (НQ). Между Q, H₂Q и НQ существует равновесие H₂Q + Q = 2НQ с константой

$$K = \frac{[НQ]^2}{[H_2Q] \cdot [Q]} \quad (1.58)$$

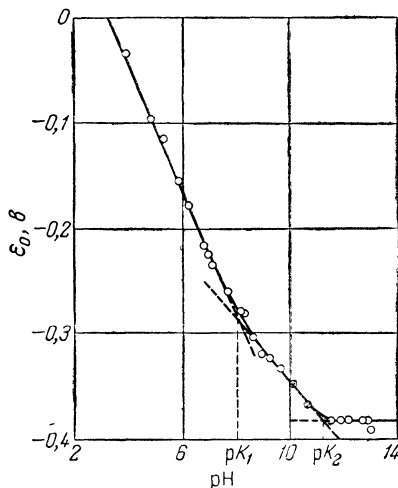


Рис. 12. Влияние рН на окислительно-восстановительный потенциал раствора⁴² эквимольных концентраций β -антрахиносulfата и его восстановленной формы при 25° С.

Если эта константа достаточно велика и химическое равновесие устанавливается достаточно быстро, то при окислительном титровании восстановленной формы сначала должен будет образовываться преимущественно семихинон. Только после почти полного окисления гидрохинона по первой ступени начнется дальнейшее окисление до хинона. Процесс окисления должен, следовательно, четко распадаться на две стадии. Если же, напротив, K мало, то образование семихинона будет иметь второстепенное значение, а в качестве продукта окисления уже с самого начала будет образовываться главным образом хинон.

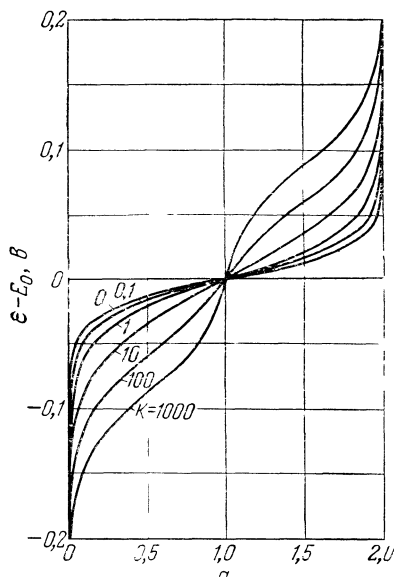


Рис. 13. Кривые потенциометрического окислительного титрования гомологов гидрохинона при образовании семихинонов⁴⁴ для различных значений $K = \frac{[HQ]^2}{[Q] \cdot [H_2Q]}$ (числа на кривых).

При окислительном титровании вещества типа гидрохинона, в растворе, по мере образования соответствующего семихинона или хинона, должен устанавливаться присущий системе окислительно-восстановительный потенциал. Если в равенстве (1. 58) $K \ll 1$, то будет образовываться очень мало семихинона, и окислительно-восстановительный потенциал в зависимости от количества добавленного окислителя будет меняться по уравнению

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a}{2-a} \quad (1. 59)$$

При $K \gg 1$, по Михаэлису⁴⁴, уравнение, связывающее потенциал с количеством прилитого окислителя, приобретает вид:

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a}{2-a} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a-1 \pm \sqrt{(a-1)^2 + 4a(2-a)/K}}{1-a \pm \sqrt{(a-1)^2 + 4a(2-a)/K}} \quad (1. 60)$$

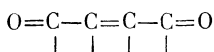
В уравнениях (1. 59) и (1. 60) a есть число эквивалентов добавленного окислителя, приходящееся на один моль гидрохинона.

На рис. 13 изображено семейство кривых, соответствующих функции $\varepsilon_0 = F(a)$ при различных $K = \frac{[HQ]^2}{[Q] \cdot [H_2Q]}$. Отчетливо виден переход от одной двухвалентной ступени окисления к двум одновалентным. (Значение $a = 2$ соответствует полному окислению.)

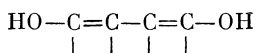
В простейшей системе хинон — гидрохинон, которую мы до сих пор рассматривали, константа K настолько мала, что опыт не дает никакого отклонения от чистой одноступенчатой кривой. Иначе обстоит дело с более высокозамещенными хинонами или хиноидными веществами, типа α -оксифеназина⁴⁷ или дурохинона (тетраметилбензохинона)⁴⁸. Здесь в равновесии с полностью окисленной и восстановленной формами могут находиться значительные количества семихинонов, а кривая титрования приобретает двухступенчатую форму. Часто это рассматривают, как признак того, что окисление вообще идет через семихинон, как через промежуточную кинетическую ступень. Однако такое заключение необоснованно. Окисление может идти, например, по схеме $H_2Q \rightarrow Q^{2-} + 2H^+$ и $Q^{2-} \rightarrow Q + 2e^-$, минуя промежуточную ступень HQ . Равным образом может иметь место и прямая реакция $H_2Q \rightarrow Q + 2H^+ + 2e^-$, положенная в основу уравнения (1. 52). Образование же семихинона в равновесной концентрации может протекать совершенно независимо по реакции $H_2Q + Q \rightarrow 2HQ$.

Изучение формы кривой титрования вообще может дать представление только о существовании определенных термодинамических равновесных состояний, но не о фактическом пути реакции. Термодинамика не позволяет отличить только что описанный возможный путь образования семихинона от прямой реакции $H_2Q \rightarrow HQ + H^+ + e^-$. Позже, опираясь на результаты измерений перенапряжения, мы остановимся и на вопросах кинетики подобных процессов (§ 125).

Штакельберг показал^{48а}, что обратимые окислительно-восстановительные потенциалы можно зафиксировать в органических системах с участием хинонов, хинониминонов, дииминонов, индигооснований, тиазинов (например, метиленового голубого). Очевидно, этим свойством обладают органические молекулы, в которых имеются конъюгированные двойные связи с атомами кислорода или имино-группами. Например:



При восстановлении они переходят в



Присоединение электронов и протонов к атомам кислорода или NH-группам происходит, по-видимому, значительно легче, чем к атому углерода, как это наблюдается у альдегидов и кетонов.

**Г. ДИФФУЗИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
(НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ)**

§ 28. Причина появления диффузионных потенциалов

Диффузионные, или жидкостные потенциалы, а точнее, разности потенциалов, возникают в пограничной зоне между двумя разными соприкасающимися электролитами. Причина их появления кроется в *различии подвижностей*, или коэффициентов диффузии растворенных ионов. Градиенты концентраций, точнее градиенты активностей, $da/d\xi$, существующие в пограничной зоне, порождают диффузию. Произведение $D_j da_j/d\xi$ (где D_j — коэффициент диффузии) для разных ионов в общем случае неодинаково. Поэтому при независимой диффузии заряды положительных и отрицательных ионов, переходящих границу, друг друга не компенсируют. Это значит, что при такой независимой диффузии через границу электролитов должен течь соответствующий электрический ток. Если внешнего тока в цепи нет, то на границе растворов в результате этого перемещения зарядов неизбежно возникает электрическое поле, которое затрудняет переход для одних ионов и облегчает его для других. Разность потенциалов принимает установившееся значение, когда скорости перехода положительных и отрицательных зарядов через границу в точности уравниваются. Тогда результирующий ток на границе становится равным нулю. Эта стационарная разность потенциалов и есть диффузионный потенциал ϵ_D .

§ 29. Общие положения

По мере продвижения растворенных ионов через пограничную зону от электролита ЭлI к электролиту ЭлII должно наблюдаться непрерывное изменение концентрации всех ионов S_j от c_{j1} до c_{j2} . Если, по примеру Мак-Иннеса⁴⁹, выделить в этой зоне тонкий слой $d\xi$, то приращение концентрации при прохождении через него будет $dc_j = c_j(\xi + d\xi) - c_j(\xi)$, где dc_j может оказаться и положительным, и отрицательным.

Для дальнейших рассуждений следует ввести понятие о числах переноса ионов, которые определяются соотношением*

$$t_j(\xi) = \frac{u_j c_j(\xi)}{\sum u_j c_j(\xi)} \quad (1.62)$$

* Ионная подвижность u_j $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{в}^{-1}$ есть скорость миграции ω_j $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$ при напряженности поля, равной $1 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$. Вместо подвижностей для определения чисел переноса можно пользоваться эквивалентными электропроводностями ионов λ $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1}$. Тогда $t_j = \lambda_j c_j / \sum \lambda_j c_j$ (1.61).

Вообще t_j есть функция ξ , поскольку состав раствора меняется от Эл I к Эл II. Однако в тонком слое $d\xi$ можно считать t_j постоянным.

Пусть через слой $d\xi$ протекает ток, который для левого электролита (Эл I) является анодным (рис. 14). Все ионы пропорционально своим числам переноса поддерживают ток, так что каждый протекший фарадей вызывает прохождение через наш слой t_j/z_j грамм-ионов типа S_j . Ионы проходят направо, от Эл I к Эл II, если они положительны, и в обратном направлении, если их заряд имеет отрицательный знак. При этом в результате разбавления (отрицательные dc_j) или концентрирования (положительные dc_j) происходит изменение активности, а значит и изобарного потенциала ионов, которое, по уравнению (1. 9), эквивалентно некоторому изменению равновесного потенциала. Суммарное для всех перенесенных ионов приращение изобарного потенциала [с учетом ур. (1. 14)]

$$dG = \sum \frac{t_j}{z_j} d\mu_j = RT \sum \frac{t_j}{z_j} d \ln a_j \quad (1. 63)$$

так как химический потенциал иона

$$\mu_j = \bar{\mu}_j + RT \ln a_j \quad (1. 64)$$

Отсюда

$$d\varepsilon = \frac{RT}{F} \sum \frac{t_j}{z_j} d \ln a_j \quad (1. 65)$$

Интегрируя это выражение по всей толщине пограничной зоны, получим полное значение диффузионного потенциала $\varepsilon_d = {}_1\Phi - {}_2\Phi$:

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{F} \sum_{a_{j,1}}^{a_{j,2}} \int \frac{t_j}{z_j} d \ln a_j \quad (1. 66)$$

Здесь t_j есть функция ξ , а значит и a_j , поскольку a_j есть функция ξ . Чтобы провести интегрирование такого уравнения, необходимо использовать некоторые приближения, наложив данные о строении пограничной зоны⁵⁰.

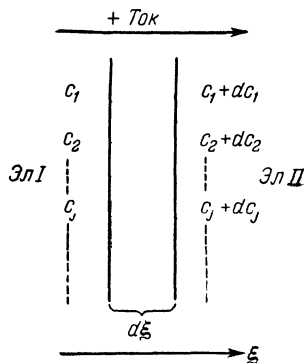


Рис. 14. Схема, поясняющая вывод уравнения диффузионного потенциала.

§ 30. Диффузионный потенциал при различных концентрациях одного и того же растворенного вещества

В случае, когда два электролита отличаются друг от друга только концентрацией одного и того же растворенного вещества, уравнение (1. 66) интегрируется легко. Числа переноса в такой

системе практически не меняются на протяжении всей пограничной зоны, так как вообще t_j мало зависит от концентрации. Соответственно уравнение (1. 66) упрощается:

$$\varepsilon_{\text{д}} = \frac{RT}{F} \sum \frac{t_j}{z_j} \int_{a_{j,1}}^{a_{j,2}} d \ln a_j = \frac{RT}{F} \sum \frac{t_j}{z_j} \ln \frac{a_{j,2}}{a_{j,1}} \quad (1. 67)$$

Если к тому же отношение средних ионных активностей $a_{j,2}/a_{j,1}$ можно, как для 1,1-валентного электролита, приравнять * к отношению a_2/a_1 , то

$$\varepsilon_{\text{д}} = {}_1\Phi - {}_2\Phi = \sum \frac{t_j}{z_j} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1. 68)$$

Для z , z -валентного электролита уравнение (1. 68) переходит в частный случай известного уравнения Гендерсона

$$\varepsilon_{\text{д}} = {}_1\Phi - {}_2\Phi = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1. 69)$$

При этом нужно учесть, что

$$t_+ = u_+ / (u_+ + u_-); \quad t_- = u_- / (u_+ + u_-); \quad z_+ = +z \quad \text{и} \quad z_- = -z.$$

Уравнение (1. 69) можно получить также из уравнений (1. 33) и (1. 35), выведенных в § 21 для напряжения концентрационной ячейки с переносом, если учесть, что

$$1 - 2t_- = (u_+ - u_-) / (u_+ + u_-)$$

Допущение о независимости t_j от концентрации приводит к тому, что протяженность пограничной зоны и распределение концентрации в ней на диффузионный потенциал влиять не должны. Это следует из уравнения (1. 67) и было проверено экспериментально⁵¹. Поскольку уравнение (1. 66), как уже отмечалось, является приближенным, это тем более относится к уравнениям (1. 67), (1. 68) и (1. 69). Уравнение (1. 69) было проверено на опыте Яном⁵², позже Брауном⁵³ и Мак-Иннесом^{53,54}.

§ 31. Диффузионный потенциал в наиболее общем случае

При интегрировании уравнения (1. 66) в общем виде необходимо знать ход изменения концентрации в пограничной зоне⁵⁵, ибо числа переноса существенно зависят от соотношения концентраций c_j . Поэтому для проведения интегрирования приходится

* Поскольку отдельные ионные активности определению не поддаются, в вычислениях всегда приходится приближенно пользоваться средними ионными активностями.

делать упрощающие допущения. Известны два приближенных решения этой задачи, полученных на основании двух разных допущений Гендерсоном и Планком.

а) Уравнение Гендерсона

Гендерсон⁵⁶ при решении уравнения (1. 66) допустил, что состав электролита в любой точке переходной зоны может быть воспроизведен путем смешения какой-то доли x Эл I и соответствующей доли $(1 - x)$ Эл II. Допущение Гендерсона близко к действительности, например в том случае, когда концентрация каждого иона внутри пограничной зоны меняется линейно* от $c_{j, 1}$ до $c_{j, 2}$.

Концентрация c_j внутри пограничной зоны должна, как следует из сказанного, удовлетворять равенству $c_j = xc_{j, 2} + (1 - x)c_{j, 1} = c_{j, 1} + (c_{j, 2} - c_{j, 1})x$. Если c_j выражена в эквивалентах, а u_j есть подвижность иона**, то

$$t_j = \frac{c_j u_j}{(1-x) \sum c_{j, 1} u_j + x \sum c_{j, 2} u_j} \quad (1. 70)$$

После такой подстановки уравнение (1. 66) свободно интегрируется, если сделать дополнительное допущение, что коэффициенты активности a_j/c_j и подвижности ионов u_j не зависят от x . Последнее допущение может быть приблизительно верным, когда ионная сила раствора не слишком меняется в пределах зоны. Тогда

$$d \ln a_j = \frac{\partial \ln a_j}{\partial c_j} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial x} dx = \frac{c_{j, 2} - c_{j, 1}}{c_j} dx \quad (1. 71)$$

Совмещая (1. 70), (1. 71) и (1. 66), получим

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{F} \int_0^1 \sum \frac{1}{z_j} \cdot \frac{u_j (c_{j, 2} - c_{j, 1})}{\sum c_{j, 1} u_j + x \sum u_j (c_{j, 2} - c_{j, 1})} dx \quad (1. 72)$$

и после интегрирования

$$\varepsilon_d = {}_1\Phi - {}_2\Phi = \frac{\sum \frac{u_j}{z_j} (c_{j, 2} - c_{j, 1}) \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum u_j c_{j, 2}}{\sum u_j c_{j, 1}}}{\sum u_j (c_{j, 2} - c_{j, 1})} \quad (1. 73)$$

* Допущение Гендерсона значительно упрощает задачу, так как, скажем, при смешении электролита, состоящего из HCl и KCl, и электролита, состоящего из HCl и KNO₃, задание концентрации NO₃⁻-иона однозначно определяет концентрации всех остальных ионов смеси ([H⁺], [Cl⁻] и [K⁺]), а также и соотношение смешиваемых объемов $x/(1 - x)$ (где $0 < x < 1$).

** Как уже упоминалось, вместо подвижности иона можно воспользоваться эквивалентной полной проводимостью λ_j .

Это и есть уравнение Гендерсона, которое может быть записано несколько иначе, если ввести величины электропроводности обоих электролитов κ_1 и κ_2 и учесть соотношение

$$\sum u_j c_{j,2} / \sum u_j c_{j,1} = \kappa_2 / \kappa_1.$$

б) Уравнение Планка

Планк⁵⁷, решая уравнение диффузионного потенциала (1.66), исходил из иных допущений. Он принял, что переход от электролита к электролиту происходит внутри некоторого постоянного слоя, свободного от конвекции и непосредственно разделяющего оба электролита. Такие условия возможны при контакте растворов через пористую диафрагму, по обе стороны от которой концентрации поддерживаются постоянными за счет перемешивания. В порах диафрагмы через некоторое время должно установиться какое-то стационарное распределение концентраций, которое в общем случае описывается кривой (рис. 15). Рассматривая для простоты только случай одновалентных ионов и принимая уже использованное допущение

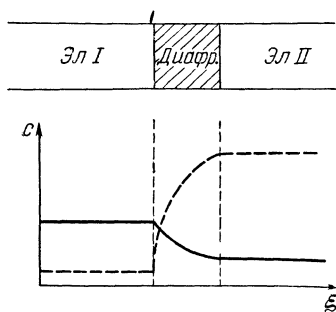


Рис. 15. Графическая иллюстрация допущений, принятых Планком при решении уравнения (1.66).

о неизменности γ_j по всей толщине диафрагмы, можно найти неявное выражение для ϵ_d . Сам вывод здесь не приводится, ввиду его сложности. С ним можно ознакомиться в оригинале⁵⁷ или в книге Мак-Иннеса⁵⁸. Конечный результат можно представить в виде

$$\epsilon_d = {}_1\Phi - {}_2\Phi = \frac{RT}{F} \ln A \quad (1.74a)$$

$$\frac{U_2 - AU_1}{AV_2 - V_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln A}{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln A} \cdot \frac{c_2 - Ac_1}{Ac_2 - c_1} \quad (1.74б)$$

$$U = \sum u_j^+ c_j^+; \quad V = \sum u_j^- c_j^- \quad (1.74в)$$

Величина A , входящая в уравнение (1.74a), находится из неявного выражения (1.74б) при подстановке в него величин U и V из (1.74в).

Упрощающие допущения, принятые Гендерсоном и Планком, делают полученные ими выражения для ϵ_d неточными. Подробное

обсуждение уравнений (1. 73) и (1. 74) проведено Каммингом и Джиллкристом⁵⁹. С несколько большей точностью диффузионный потенциал можно найти по уравнению (1. 66) с помощью графического метода, предложенного Мак-Иннесом^{58, 60}. Среди экспериментальных работ, посвященных проверке уравнений диффузионного потенциала, можно назвать работы Льюиса, Брайтона и Себастьяна⁶¹, использовавших статический метод, а также Ламба и Ларсена⁶², Мак-Иннеса и Уе⁶³ и Скатгарда⁶⁴, применявших проточный контакт между электролитами. Робертс и Фенвик⁶⁵, а также Лахани⁶⁶ внесли в этот метод некоторые изменения. Серия работ была проведена также Бьеррумом⁶⁷, Майерсом и Акри⁶⁸, Гхошем⁶⁹, Клоупеком, Данесом и Данесовой⁷⁰.

§ 32. Диффузионный потенциал в особых условиях

Уравнение Гендерсона (1. 73) существенно упрощается при контакте двух z^+ , z^- -валентных электролитов равной концентрации с одним общим ионом, например $\text{HCl} (c_1) \parallel \text{HNO}_3 (c_1); \text{CuCl}_2 (c_1) \parallel \text{ZnCl}_2 (c_1)$ или $\text{HCl} (c_1) \parallel \text{KCl} (c_1)$.

В этом случае

$$\varepsilon_{\text{д}} = {}_1\varphi - {}_2\varphi = \frac{RT}{z_{\text{в}}F} \ln \frac{u_2^+ + u_2^-}{u_1^+ + u_1^-} = \frac{RT}{z_{\text{в}}F} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (1. 75)$$

где λ_1 и λ_2 — эквивалентные электропроводности двух электролитов; $z_{\text{в}}$ — алгебраическая величина заряда иона, концентрация которого варьируется.

В приведенных примерах $z_{\text{в}}$ составляет, соответственно, -1 ; $+2$ и $+1$. Это уравнение было получено Льюисом и Сарджен-том⁷¹ и также названо по имени Гендерсона.

Если оба 1,1-валентных электролита представляют растворы одного и того же вещества и отличаются друг от друга только его концентрацией, то уравнение (1. 73) переходит в (1. 68) или, при z, z -валентном электролите — в уравнение (1. 69), которое можно вывести и из неявного выражения Планка (1. 74), если подставить в него значения $U = u^+ \cdot c$ и $V = u^- \cdot c$.

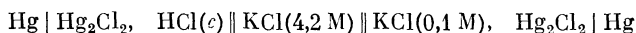
Тогда

$$\frac{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln A}{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln A} = \frac{u^+}{u^-} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} + \varepsilon_{\text{д}} \frac{F}{RT}}{\ln \frac{c_2}{c_1} - \varepsilon_{\text{д}} \frac{F}{RT}}$$

откуда для $\varepsilon_{\text{д}}$ получается выражение, идентичное (1. 69).

§ 33. Подавление (элиминирование) диффузионного потенциала

Во многих электрoхимических исследованиях используются цепи, составленные из электродов с разными электрoлитами. При этом возможно появление диффузионных потенциалов, которые трудно измерить или рассчитать. Существует, однако, метод, позволяющий иногда настолько снизить величину диффузионного потенциала, что им уже практически можно пренебречь. заключается метод в том, что электрoлиты обоих электродов соединяются через концентрированный (обычно насыщенный) раствор хлорида калия, называемый «солевым мостиком». С той же целью можно использовать растворы нитратов калия или аммония. Рассмотрим цепь



Без мостика диффузионный потенциал в такой цепи при $c = 0,1 \text{ M}$ составляет $28,2 \text{ мв}$; с мостиком из $3,5 \text{ M}$ раствора KCl он снижается^{71, 72} до $1,1 \text{ мв}$. Причину этого легко понять, обратившись к уравнению Гендерсона (1. 73). Диффузионный потенциал на границе раствора HCl с концентрацией c и раствора KCl с концентрацией $4,2 \text{ M}$ составит

$$\varepsilon_{\text{д}} = \frac{4,2(u_{\text{K}^+} - u_{\text{Cl}^-}) - c(u_{\text{H}^+} + u_{\text{Cl}^-})}{4,2(u_{\text{K}^+} + u_{\text{Cl}^-}) - c(u_{\text{H}^+} + u_{\text{Cl}^-})} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{4,2(u_{\text{K}^+} + u_{\text{Cl}^-})}{c(u_{\text{H}^+} + u_{\text{Cl}^-})} \quad (1. 76)$$

Если $c \ll 4,2 \text{ M}$, то дробный множитель перед логарифмом оказывается практически равным нулю, ибо $u_{\text{K}^+} \approx u_{\text{Cl}^-}$. Соответственно приближается к нулю и величина $\varepsilon_{\text{д}}$. Для солевого мостика можно использовать и другие хорошо растворимые соли, у которых $u_+ \approx u_-$, что подробно обсуждено Германсом⁷³.

Д. ПОТЕНЦИАЛ ДОННАНА И МЕМБРАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

§ 34. Представления о возникновении потенциалов Доннана на полупроницаемых мембранах (диафрагмах) и на ионообменных поверхностях

Если фазовая граница между двумя электрoлитами проницаема не для всех ионов, то на этой границе может установиться некоторая равновесная разность потенциалов. Ее называют потенциалом Доннана, по имени ученого, который первым подробно исследовал закономерности, связанные с установлением этих потенциалов и соответствующих ионных равновесий⁷⁴.

При произвольно выбранных электролитах все ионы, способные проходить через границу раздела, будут двигаться через нее, пока концентрации каждого из таких ионов по обе стороны от границы не окажутся равновесными. Ионы, для которых граница непроницаема, сохраняются в каждом из электролитов в своей первоначальной концентрации*. Непроницаемость границы для некоторых ионов может быть обусловлена, например, наличием мембраны, или диафрагмы с очень узкими порами, которые непроницаемы для частиц, превышающих определенный размер. Через такие полупроницаемые мембраны может обычно проходить растворитель и ионы небольшого размера, но для крупных ионов и заряженных коллоидных частиц они непроницаемы⁷⁵.

Избирательная проницаемость межфазной границы возникает в том случае, если какие-то ионы настолько прочно связаны в одной из фаз, что покинуть ее вообще не могут. Именно так ведут себя в ионообменных смолах ионогенные, или ионообменные группы, зафиксированные гомеоплярными связями в молекулярной решетке, или матрице. Раствор, находящийся внутри такой матрицы, образует вместе с ней одну фазу; раствор, находящийся вне ее, — вторую. Ионогенные группы неспособны покинуть матрицу. Растворенные же ионы со временем распределяются между фазами равновесно. При этом через границу продолжает идти непрерывный обмен ионами, что является характерным свойством *ионообменников*, или *ионитов*. Матрицы образуются обычно высокополимерными органическими веществами, несущими карбоксильные, сульфо- или амино-группы. Однако такие же свойства проявляют и многие силикаты с высокополимерной решеткой. На рис. 16 показана матрица катионообменника, или катионита. Линии символизируют образованную посредством гомеоплярных связей молекулярную решетку, которая несет ионообменные группы (1), в данном случае отрицательные. Противоионы (2), несущие в данном случае положительный заряд, могут свободно

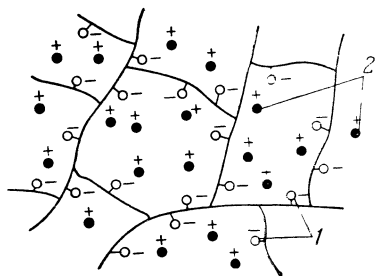


Рис. 16. Матрица катионита:

1 — закрепленные ионогенные (ионообменные) группы; 2 — обменивающиеся катионы (противоионы).

* Это не вполне точно, так как проникающие через границу ионы несут с собой сольватирующий растворитель. Растворитель и сам может проходить через полупроницаемую границу. Поэтому концентрация в ходе обмена может меняться даже у непреходящих ионов, хотя количество их по любую сторону от мембраны, действительно, постоянно. (Прим. перев.)

перемещаться в электролите, наполняющем матрицу, и могут обмениваться на другие положительные ионы. Представления Доннана о явлениях на полупроницаемой фазовой границе были перенесены на иониты Майером и Сиверсом⁷⁶ и одновременно Теореллом⁷⁷.

Возникновение разности потенциалов между двумя фазами, разделенными полупроницаемой границей, поясняется на рис. 17. Обе фазы (1 и 2) содержат одинаковые катионы K^+ и анионы A^- , способные проникать через границу. Но, кроме того, фаза 1 содержит закрепленные ионы R^- (знак выбран произвольно). Обе фазы должны быть электронейтральны. Следовательно, в любой из фаз суммарная эквивалентная концентрация положительных ионов должна быть равна концентрации отрицательных:

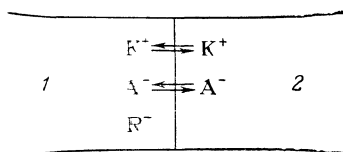


Рис. 17. Фазовая схема возникновения доннанова потенциала на полупроницаемой границе.

$$\begin{aligned} [K^+]_1 &= [A^-]_1 + [R^-]_1 \\ [K^+]_2 &= [A^-]_2 \end{aligned} \quad (1.77)$$

Но это значит, что в первой фазе концентрация подвижных катионов должна отличаться от концентрации групп R^- и что $[K^+]_1 > [A^-]_1$. Это условие может выполняться при равновесии только тогда, когда $[K^+]_1 > [K^+]_2$ и $[A^-]_1 < [A^-]_2$. Вследствие разности концентраций между фазами устанавливается разность потенциалов. Чтобы убедиться в этом, предположим, что при указанном распределении концентраций никакой разности потенциалов между фазами вначале нет. Будем считать пока, что коэффициенты активности в обеих фазах одинаковы. Тогда в процессе теплового движения из фазы 1 в фазу 2 будет переходить в единицу времени больше катионов, чем из фазы 2 в фазу 1. Это значит, что результирующий диффузионный поток катионов будет направлен слева направо. Аналогичный поток анионов будет направлен в противоположную сторону. И то и другое ведет к отрицательному зарядению фазы 1 по отношению к фазе 2. По мере зарядения перенос каждого из ионов в направлении его первоначальной диффузии будет замедляться, а во встречном — усиливаться. Когда прямой и обратный потоки каждого вида частиц полностью уравновесят друг друга, дальнейшая направленная диффузия их прекратится и наступит равновесный обмен. Надо при этом иметь в виду, что скорость обмена положительными и отрицательными ионами может быть весьма различной. Условием равновесности концентраций $[K^+]_1$ и $[A^-]_1$ является требование, чтобы результирующие потоки обоих компонентов через границу становились равными нулю одновременно при одном и том же потенциале. Это возможно только

при одном равновесном соотношении концентраций, которое определяется равновесием Доннана и которому соответствует равновесный доннанов потенциал.

Итак, если, изучая диффузионные потенциалы, мы имели дело с неравновесными системами, где разность концентраций порождала постоянную направленную диффузию веществ, то доннанов потенциал представляет собой, в полном смысле слова, термодинамически равновесную разность потенциалов. Термодинамически равновесно и распределение концентраций между фазами доннановой системы.

§ 35. Величина доннановой разности потенциалов

Закономерности, которым подчиняется *доннаново равновесие* между фазами и, в частности, доннанов потенциал, основываются на общих термодинамических представлениях, развитых Гиббсом⁷⁸. Первоначально Доннан⁷⁹ рассмотрел условие равновесия без учета коэффициентов активности. Позже Гюккель⁸⁰, а затем Доннан и Гуггенгейм⁸¹ дали точный термодинамический анализ задачи с учетом коэффициентов активности всех ионов и растворителя⁸².

а) 1,1-Валентные электролиты

Обозначим по-прежнему переходящие анионы и катионы буквами А и К, а закрепленные ионы фазы I — через R (рис. 17). Ион R может иметь и положительный, и отрицательный заряд z_R . Будем считать, что оба электролита уже находятся друг с другом в равновесии как по катионам, так и по анионам. Это значит, что электрохимический потенциал любого данного иона имеет в обеих фазах одну и ту же величину [см. ур. (1. 20)]. Можно, следовательно, записать⁸³:

$${}_1\eta_K = {}_1\mu_K + F \cdot {}_1\varphi = {}_2\eta_K = {}_2\mu_K + F \cdot {}_2\varphi \quad (1. 78a)$$

$${}_1\eta_A = {}_1\mu_A - F \cdot {}_1\varphi = {}_2\eta_A = {}_2\mu_A - F \cdot {}_2\varphi \quad (1. 78б)$$

Складывая оба равенства, получим

$${}_1\mu_K + {}_1\mu_A = {}_2\mu_K + {}_2\mu_A \quad (1. 79)$$

Если учесть теперь уравнение (1. 27) и принять, что нормальный химический потенциал каждого из веществ в обеих фазах одинаков, то получится *уравнение равновесия Доннана*

$${}_1a_K \cdot {}_1a_A = {}_2a_K \cdot {}_2a_A \quad (1. 80)$$

Потенциал Доннана $\varepsilon_{\text{Д}} = {}_1\varphi - {}_2\varphi$ можно найти, если подставить значение μ_j из уравнения (1.27) в (1.78а) и (1.78б)

$$\varepsilon_{\text{Д}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_2a_{\text{К}}}{{}_1a_{\text{К}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_1a_{\text{А}}}{{}_2a_{\text{А}}} \quad (1.81)$$

Чтобы найти в доннановой системе равновесные концентрации, нужно учесть еще условие *электронейтральности*, которое для данного случая (рис. 17) сводится к равенствам:

$${}_1c_{\text{К}} + z_{\text{R}}c_{\text{R}} = {}_1c_{\text{А}} \quad (1.82а)$$

$${}_2c_{\text{К}} = {}_2c_{\text{А}} \quad (1.82б)$$

где c_{R} — молярная концентрация ионообменных групп, являющаяся важной характеристикой ионита.

Сочетая уравнения (1.80) и (1.82), можно найти ${}_1a_{\text{К}}$ и ${}_1a_{\text{А}}$, если известна средняя активность $a = \sqrt{{}_2a_{\text{К}} \cdot {}_2a_{\text{А}}}$ в фазе (2). Введем коэффициент активности $\gamma = a/c$ и подставим уравнения (1.82а) и (1.82б) в (1.80):

$${}_1c_{\text{К}} \cdot ({}_1c_{\text{К}} + z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}}) \cdot {}_1\gamma_{\text{К}} \cdot {}_1\gamma_{\text{А}} = {}_2c^2 \cdot {}_2\gamma_{\text{К}} \cdot {}_2\gamma_{\text{А}}$$

или

$${}_1c_{\text{А}} \cdot ({}_1c_{\text{А}} - z_{\text{R}}c_{\text{R}}) \cdot {}_1\gamma_{\text{К}} \cdot {}_1\gamma_{\text{А}} = {}_2c^2 \cdot {}_2\gamma_{\text{К}} \cdot {}_2\gamma_{\text{А}}$$

Средний коэффициент активности $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{К}}\gamma_{\text{А}}}$. Если принять приближенно ${}_1\gamma_{\text{К}} = {}_1\gamma_{\text{А}} = {}_1\gamma_{\pm}$, то:

$$\begin{aligned} {}_1a_{\text{К}} &= {}_1c_{\text{К}} \cdot {}_1\gamma_{\pm} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{2} z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot {}_1\gamma_{\pm}\right)^2 + {}_2a^2} - \frac{1}{2} z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot {}_1\gamma_{\pm} \end{aligned} \quad (1.83а)$$

$$\begin{aligned} {}_1a_{\text{А}} &= {}_1c_{\text{А}} \cdot {}_1\gamma_{\pm} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{2} z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot {}_1\gamma_{\pm}\right)^2 + {}_2a^2} + \frac{1}{2} z_{\text{R}} c_{\text{R}} \cdot {}_1\gamma_{\pm} \end{aligned} \quad (1.83б)$$

Подставив уравнения (1.83а) и (1.83б) в (1.81), найдем*:

$$\varepsilon_{\text{Д}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{1 + \left(\frac{z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot {}_1\gamma_{\pm}}{2 \cdot {}_2a}\right)^2} + \frac{z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot {}_1\gamma_{\pm}}{2 \cdot {}_2a} \right) \quad (1.84)$$

* Здесь использовано преобразование

$$\frac{\sqrt{B^2 + {}_2a^2} + B}{{}_2a^2} = \frac{{}_2a}{\sqrt{B^2 + {}_2a^2} - B}, \quad \text{где } B = \frac{1}{2} z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot {}_1\gamma_{\pm}$$

На рис. 18 схематически показано распределение ионов, способных проникать через границу, для случая, когда закрепленные ионы фазы 1 отрицательны (катионит). При противоположном знаке заряда ионообменных групп (анионит) на рис. 18 необходимо было бы поменять местами индексы К и А.

Из уравнения (1. 84) видно, что доннанов потенциал ионита по отношению к внешней фазе положителен, когда ионообменные группы положительны, и отрицателен, когда они отрицательны.

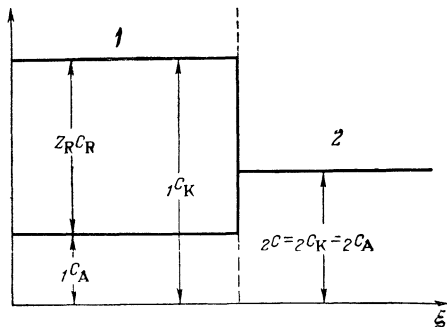


Рис. 18. Распределение концентраций между катионитом и раствором.

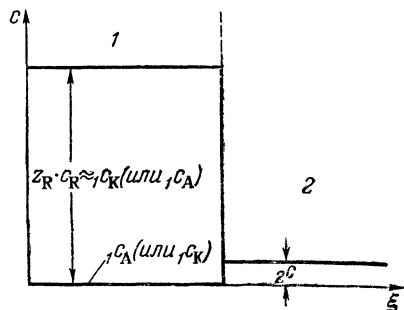


Рис. 19. Распределение концентраций при очень большой концентрации ионообменных групп.

Если концентрация ионообменных групп очень велика по сравнению с концентрацией окружающего электролита, так что $|z_R| \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm} \gg a_2$, то уравнение (1. 84) упрощается:

$$\varepsilon_D = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{|z_R| \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm}}{a_2} \quad (1. 85)$$

Знак плюс перед дробью соответствует положительным значениям z_R , знак минус — отрицательным. Ионы того же знака, что и ионообменные группы, имеют в этом случае в фазе 1 настолько низкую концентрацию, что ею вообще можно пренебречь. Но тогда, по условиям электронейтральности, концентрация подвижных противоионов в фазе 1 должна быть практически равна концентрации ионообменных групп, т. е. она должна почти не зависеть от концентрации этого противоиона в фазе 2* (рис. 19).

* Практически это означает полное насыщение ионита данным ионом. (Прим. перев.)

б) z_K, z_A -Валентные электролиты

Пусть $z_K > 0$ и $z_A < 0$ суть заряды катионов и анионов, способных проникать через границу фаз. Как и в предыдущем случае, при равновесии выполняется условие:

$${}_1\eta_j = {}_2\eta_j$$

Но вместо уравнений (1. 78а) и (1. 78б) здесь будем иметь:

$${}_1\eta_K = {}_1\mu_K + z_K \cdot F \cdot {}_1\Phi = {}_2\eta_K = {}_2\mu_K + z_K \cdot F \cdot {}_2\Phi \quad (1. 86a)$$

$${}_1\eta_A = {}_1\mu_A + z_A \cdot F \cdot {}_1\Phi = {}_2\eta_A = {}_2\mu_A + z_A \cdot F \cdot {}_2\Phi \quad (1. 86б)$$

Отсюда следует

$$z_A \cdot {}_1\mu_K - z_K \cdot {}_1\mu_A = z_A \cdot {}_2\mu_K - z_K \cdot {}_2\mu_A \quad (1. 87)$$

что соответствует уравнению (1. 79).

Вводя как прежде $\mu_j = \bar{\mu}_j + RT \ln a_j$, получим уравнение доннанаова равновесия:

$${}_1a_K^{-z_A} \cdot {}_1a_A^{+z_K} = {}_2a_K^{-z_A} \cdot {}_2a_A^{+z_K} \quad (1. 88)$$

где $z_K > 0$ и $z_A < 0$

Потенциал Доннана выразится уравнением

$$\epsilon_D = \frac{RT}{z_K F} \cdot \ln \frac{{}_2a_K}{{}_1a_K} = \frac{RT}{z_A F} \cdot \ln \frac{{}_2a_A}{{}_1a_A} \quad (1. 89)$$

Для концентрации подвижных ионов в ионообменнике и для доннанаова потенциала в случае z_A, z_K — валентного электролита в явной форме не удастся получить общих решений, подобных уравнениям (1. 83) и (1. 84). Однако можно найти частное решение при условии, что концентрация ионов во внешнем электролите (фаза 2) очень мала по сравнению с концентрацией закрепленных ионов c_R в фазе 1. Тогда, совместив условие электронейтральности

$$\begin{aligned} z_K \cdot {}_1c_K + z_A \cdot {}_1c_A + z_R \cdot c_R &= 0 \\ z_K \cdot {}_2c_K + z_A \cdot {}_2c_A &= 0 \end{aligned} \quad (1. 90)$$

с условием малой концентрации подвижных ионов в фазе 2:

$$z_K \cdot {}_1c_K \ll |z_R| \cdot c_R \approx |z_A| \cdot {}_1c_A \quad \text{при } z_R > 0 \quad (1. 91a)$$

или

$$|z_A| \cdot {}_1c_A \ll |z_R| \cdot c_R \approx z_K \cdot {}_1c_K \quad \text{при } z_R < 0 \quad (1. 91б)$$

и подставив их в (1.89), получим для доннанова потенциала:

$$\varepsilon_{\text{Д}} = \frac{RT}{z_{\text{K}} \cdot F} \ln \left| \frac{z_{\text{K}} \cdot 2^{a_{\text{K}}}}{z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot 1^{\gamma_{\text{K}}}} \right| \quad \text{при } z_{\text{R}} < 0 \quad (1.92a)$$

$$\varepsilon_{\text{Д}} = \frac{RT}{z_{\text{K}} \cdot F} \ln \left| \frac{z_{\text{A}} \cdot 2^{a_{\text{A}}}}{z_{\text{R}} \cdot c_{\text{R}} \cdot 1^{\gamma_{\text{A}}}} \right| \quad \text{при } z_{\text{R}} > 0 \quad (1.92b)$$

в) *Электролиты со многими растворенными веществами одинаковой валентности*

Будем считать, что в фазе 2 растворено несколько z_{K} , z_{A} — валентных веществ, но для простоты положим, что среди ионов, образующихся при их диссоциации, только один совпадает по знаку с закрепленными ионами фазы 1. Это значит, что, например, при $z_{\text{R}} < 0$ (катионит) фаза 2 содержит только один вид анионов. Катионов же в ней несколько с концентрациями ${}_2c_j$. Задача заключается в том, чтобы найти равновесное распределение всех этих катионов в фазе 1 (${}_1c_j$), а также величину равновесного доннанова потенциала $\varepsilon_{\text{Д}}$.

Для каждого из ионов электрохимические потенциалы при равновесии должны быть одинаковы в обеих фазах:

$${}_1\eta_j = {}_1\mu_j + z_j \cdot F \cdot {}_1\Phi = {}_2\eta_j = {}_2\mu_j + F z_j \Phi \quad (1.93)$$

Следовательно, в нашем примере, для каждого из катионов S_j доннанов потенциал должен удовлетворять условию*:

$$\varepsilon_{\text{Д}} = {}_1\Phi - {}_2\Phi = \frac{1}{z_j \cdot F} \cdot ({}_2\mu_j - {}_1\mu_j) = \frac{RT}{z_j \cdot F} \ln \frac{{}_2a_j}{{}_1a_j} \quad (1.94)$$

Но на границе может одновременно существовать только один доннанов потенциал. Следовательно, отношение ${}_2a_j/{}_1a_j$ для всех катионов должно быть одинаково, поскольку мы условились, что заряды у всех катионов совпадают.

Если, в частности, имеется два вида катионов S_m и S_n , то из постоянства отношения ${}_2a_j/{}_1a_j$ вытекает:

$$\frac{{}_2c_m \cdot {}_1c_n}{{}_1c_m \cdot {}_2c_n} = K = \frac{{}_1\gamma_m \cdot {}_2\gamma_n}{{}_2\gamma_m \cdot {}_1\gamma_n} \quad (1.95)$$

При одинаковой валентности катионов их коэффициенты активности в каждой из фаз примерно одинаковы. Следовательно, и равновесное отношение концентраций этих ионов в фазе 1 должно

* Равенство (1.94) справедливо и для анионов, если учесть что для них $z_j < 0$.

быть примерно таким же, как в фазе 2. Некоторое отличие появляется в том случае, когда константа K в уравнении (1.95) отклоняется от единицы. Тогда обогащение фазы 1 относительно фазы 2 одним из видов переходящих катионов может быть несколько больше, чем другим.

Для нахождения действительных величин ${}_1a_j$ или ${}_2a_j$, а также отношения ${}_1a_j/{}_2a_j$ или ${}_1c_j/{}_2c_j$, которое необходимо знать для определения доннанаова потенциала по уравнению (1.94), приходится, как и в предыдущих случаях, учитывать условие электронейтральности:

$$\sum z_K \cdot {}_2c_j + z_A \cdot {}_2c_A = 0 \text{ и } \sum z_K \cdot {}_1c_j + z_A \cdot {}_1c_A + z_R \cdot c_R = 0. \quad (1.96)$$

где для нашего примера $z_R < 0$.

Поясним изложенное на примере обессоливания воды смесью катионо- и анионообменных смол. При этом регенерированный катионит должен содержать в качестве подвижных противоионов H^+ , а анионит — OH^- -ионы. Фаза 2, т. е. обессоливаемая вода, может быть представлена нейтральным раствором поваренной соли. Отношение c_{Na^+}/c_{H^+} , а значит, и a_{Na^+}/a_{H^+} в таком растворе очень велико. И пока такое же отношение не будет достигнуто в катионите, последний будет поглощать из раствора ионы натрия, отдавая взамен ионы водорода. Практически в нашем примере все водородные ионы катионита должны, в конце концов, обмениваться на натриевые*.

Так же велико в растворе отношение c_{Cl^-}/c_{OH^-} или a_{Cl^-}/a_{OH^-} и точно так же анионит должен обменивать практически все свои OH^- -ионы на Cl^- -ионы, содержащиеся в фазе 2*.

Ионы H^+ и OH^- , объединяясь, дают воду, которая заменяет собой уходящий из раствора хлористый натрий. Таким способом можно получить воду, свободную от ионов и обладающую очень низкой электропроводностью. Недиссоциированные вещества при этом, как правило, не удаляются, хотя иногда и могут частично адсорбироваться на поверхности ионита. Предел обессоливания определяется условиями равновесия:

$$\frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = \frac{R a_{Na^+}}{R a_{H^+}} \text{ или приблизительно } \frac{c_{Na^+}}{c_{H^+}} = \frac{R c_{Na^+}}{R c_{H^+}} \quad (1.97)$$

Индекс R у активности или концентрации обозначает рассматриваемый компонент в соответствующем ионите. Если оба ионита использовать на половину их емкости, то $R c_{Na^+}/R c_{H^+} =$

* Если концентрация $NaCl$ в растворе будет поддерживаться на первоначальном или близком к нему уровне. (Прим. перев.)

$= 1$ и ${}_R c_{\text{Cl}^-} / {}_R c_{\text{OH}^-} = 1$. Тогда, согласно уравнению (1.96), при равновесии $c_{\text{Na}^+} / c_{\text{H}^+} = 1$ и $c_{\text{Cl}^-} / c_{\text{OH}^-} = 1$. При $\text{pH} = 7$ это соответствует содержанию хлористого натрия в обессоленной воде, близкому к 10^{-7} моль/л*.

г) Электролиты со многими растворенными веществами разной валентности

Если фаза 2 (раствор) содержит несколько катионов или анионов различной валентности, то равновесное распределение каждого из ионов между фазами, как и в любом другом случае, подчиняется уравнению (1.93), а потенциал Доннана выражается уравнением (1.94).

Пусть имеются ионы двух разновидностей S_m и S_n . Тогда, записав для каждого из них уравнение (1.92) и просуммировав полученные равенства так, чтобы исключить разность потенциалов ${}_1\phi - {}_2\phi$, найдем:

$$z_m ({}_1\mu_n - {}_2\mu_n) = z_n ({}_1\mu_m - {}_2\mu_m)$$

откуда:

$$\left(\frac{{}_1a_m}{{}_2a_m} \right)^{z_n} = \left(\frac{{}_1a_n}{{}_2a_n} \right)^{z_m} \quad \text{или} \quad \frac{{}_1c_m^{z_n} \cdot {}_2c_n^{z_m}}{{}_2c_m^{z_n} \cdot {}_1c_n^{z_m}} = K \quad (1.98)$$

Константа равновесия K , как и в уравнении (1.95), определяется соотношением коэффициентов активности.

Если z_m и z_n имеют одинаковый знак, противоположный знаку z_R (катионы в катионите или анионы в анионите), то при K , близком к 1, равновесная концентрация этих ионов в ионите должна быть много больше, чем в растворе: ${}_1c_m / {}_2c_m > 1$ и ${}_1c_n / {}_2c_n > 1$.

При этом

$$\frac{{}_1c_m}{{}_2c_m} = \left(\frac{{}_1c_n}{{}_2c_n} \right)^{z_m/z_n} \quad (\text{при } K = 1) \quad (1.99)$$

Из уравнения (1.99) следует, что ионит сильнее поглощает противоионы с большей величиной заряда. Этот факт, связанный с действием доннанова потенциала, неоднократно подтверждался на опыте и нашел практическое применение, главным образом в аналитической химии⁸⁴.

Особенно сильная селективность поглощения многозарядных ионов наблюдается, когда общая концентрация раствора (фаза 2) мала, по сравнению с концентрацией закрепленных ионов в ионите. Иногда в таких случаях многозарядные ионы даже при

* Здесь подразумевается, что количество ионита достаточно, чтобы при его половинном насыщении из обрабатываемого объема воды поглотилась вся содержащаяся в ней соль. (Прим. перев.)

сравнительно меньшем процентном содержании их в исходном растворе поглощаются ионитом практически нацело.

Если концентрации ионов в растворе таковы, что в ионите преобладает какой-то один противоион S_K , то по условию электронейтральности, его концентрация в ионите должна практически совпадать с концентрацией ионообменных групп $|z_K| \cdot {}_1c_K \approx |z_R| \cdot c_R$. Это значит, что ${}_1c_K$ и ${}_1a_K$ оказываются практически заданными, а доннанов потенциал, согласно уравнению (1.94), приблизительно может быть выражен так:

$$\epsilon_D = \frac{RT}{z_K \cdot F} \ln {}_2a_K - \frac{RT}{z_K F} \ln \frac{|z_R|}{|z_K|} \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm} \quad (1.100)$$

Таким образом, многозарядные ионы могут иногда играть основную роль в определении доннанова потенциала, несмотря на наличие в растворе значительного избытка ионов более низкой валентности*.

§ 36. Мембранные потенциалы на ионитах

Разности потенциалов, возникающие на пористых полупроницаемых мембранах, являются классическими доннановыми потенциалами, которые уже рассматривались в § 35. Иначе ведут себя ионитовые мембраны. В известном смысле слова они тоже могут считаться полупроницаемыми, хотя фактором, определяющим проницаемость, здесь

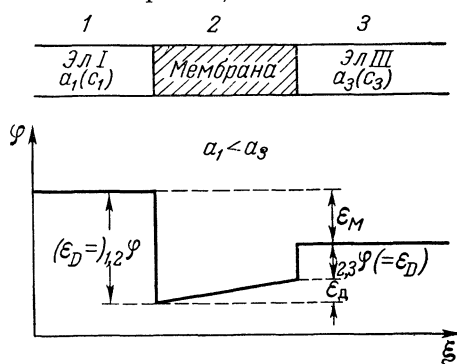


Рис. 20. Изменение потенциала в ионитовой мембране (катионит).

оказываются не столько величина иона, сколько его заряд. Мембраны этого типа и возникающие на них потенциалы играют чрезвычайно большую роль в физиологических процессах. В их исследовании важное место занимают фундаментальные работы Теорелла⁸⁵, Майера и Сиверса⁸⁶, Манеке⁸⁷, Бонхёффера с сотрудниками⁸⁸, Шлэгеля⁸⁹, Хельфериха⁹⁰, Шмида⁹¹.

* Все сказанное в последнем абзаце справедливо только в том случае, когда емкость ионита уже исчерпана, и он почти полностью насыщен упомянутым многозарядным ионом. В практике обычного ионного обмена это бывает довольно редко, но с этим приходится сталкиваться при применении ионитовых мембран. (Прим. перев.)

Полный мембранный потенциал ϵ_m , о котором идет речь, складывается из трех разновидностей потенциалов (напряжений Гальвани), как это показано схематически на рис. 20. Каждая сторона мембраны приходит в равновесие со смачивающим ее раствором. При этом возникают две доннанных разности потенциалов ${}_{1,2}\Phi$ и ${}_{2,3}\Phi$ (§ 35). Если концентрации c_1 и c_3 неодинаковы, то, по условиям равновесия, должны быть различны и концентрации в поверхностных слоях мембраны, непосредственно прилегающих к этим растворам. Следовательно, внутри мембраны должен существовать некоторый градиент концентрации, а значит и какая-то (обычно очень незначительная) диффузия и соответствующий диффузионный потенциал.

В общем случае

$$\epsilon_m = \Phi_{1,2} + \epsilon_d + \Phi_{2,3} \quad (1.101)$$

Для 1,1-валентного электролита величины доннанных потенциалов $\Phi_{1,2}$ и $\Phi_{2,3}$ задаются уравнением (1.84). Соответственно мембранный потенциал:

$$\begin{aligned} \epsilon_m &= \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{a_1}{a_3} + \ln \frac{\sqrt{4a_3^2 + (z_R \cdot c_R \cdot \gamma'_{\pm})^2} + z_R \cdot c_R \cdot \gamma'_{\pm}}{\sqrt{4a_1^2 + (z_R \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm})^2} + z_R \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm}} \right) + \epsilon_d = \\ &= \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{a_3}{a_1} + \ln \frac{\sqrt{4a_1^2 + (z_R \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm})^2} - z_R \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm}}{\sqrt{4a_3^2 + (z_R \cdot c_R \cdot \gamma'_{\pm})^2} - z_R \cdot c_R \cdot \gamma'_{\pm}} \right) + \epsilon_d = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(x_1 - A) \cdot (x_3 + A')}{(x_1 + A) \cdot (x_3 - A')} + \epsilon_d \quad (1.102) \end{aligned}$$

где

$$x = \sqrt{4a^2 + (A, A')^2}; \quad A = z_R \cdot c_R \cdot \gamma_{\pm}; \quad A' = z_R \cdot c_R \cdot \gamma'_{\pm}$$

Все три формы уравнения идентичны. Первую из них целесообразно применять для анионитов ($z_R > 0$), а вторую для катионитов ($z_R < 0$). В этих уравнениях использованы средние значения коэффициентов активности γ_{\pm} — на границе фаз 1, 2 и γ'_{\pm} — на границе фаз 2, 3. Ход изменения концентраций в мембране схематически показан на рис. 21. Во внешнем растворе 1,1-валентного электролита концентрация анионов всегда равна концентрации катионов. В мембране эти концентрации отличаются друг от друга, поскольку должно выполняться условие электронейтральности, которое при выбранной валентности электролита имеет вид:

$${}_2c_A - {}_2c_K = z_R c_R = \text{const} \quad (1.103)$$

В случае, когда $|z_R| \cdot c_R \gg c_1$ и c_3 , суммарный заряд подвижных противополонов в мембране, по условиям доннанова равновесия,

оказывается почти равен суммарному заряду ионообменных групп $c_2 \approx |z_R| \cdot c_R$. Тогда концентрация в мембране сопутствующего иона, т. е. второго подвижного иона, имеющего знак, одинаковый с ионообменными группами, приближенно выражается уравнением: $c'_2 \approx c^2 / |z_R| \cdot c_R$, где c — концентрация во внешнем растворе [см. ур. (1. 80)]. Величина c'_2 в таких случаях очень мала, а значит и перепад ее внутри ионита тем более мал. Но согласно (1. 103)

1	2	3
Эл I	Мембрана (Ионообменник)	Эл III
$a_1(c_1)$		$a_3(c_3)$

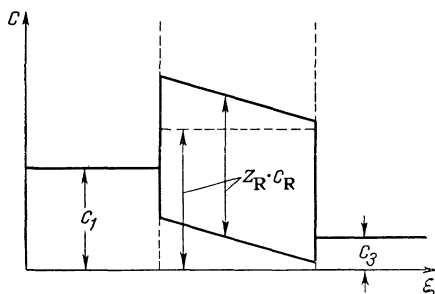


Рис. 21. Распределение концентраций в ионитовой мембране при $c_1 \neq c_3$. (Для катионита верхняя кривая — $z_R c_R$, нижняя — $z_A c_A$; для анионита — наоборот.)

Знак плюс отвечает аниониту, а знак минус — катиониту.

Легко видеть, что мембранный потенциал при этом соответствует обратимой теплоте разбавления и совпадает с напряжением концентрационной цепи без переноса.

В другом крайнем случае, когда $|z_R| c_R \ll c_1$ и $\ll c_3$, уравнение (1. 102) переходит в следующее приближенное выражение:

$$\epsilon_M = \frac{RT}{F} \cdot \frac{z_R c_R}{2} \left(\frac{\gamma_{\pm}'}{a_3} - \frac{\gamma_{\pm}}{a_1} \right) + \epsilon_D \quad (1. 105)$$

По мере увеличения внешней концентрации первый член в правой части этого уравнения все более приближается к нулю и, в конце концов, мембранный потенциал переходит в диффузионный потенциал ϵ_D .

$\frac{dc_R}{d\xi} = \frac{dc_A}{d\xi}$. Значит перепад концентрации основных противоионов внутри ионита так же мал. Поэтому диффузионный потенциал в таких случаях очень невелик и им можно пренебречь. Одновременно стремится к нулю и второй член в скобках в уравнении (1. 102). Это одинаково справедливо как в первом варианте при $z_R > 0$ (анионит), так и во втором при $z_R < 0$ (катионит). Уравнение мембранного потенциала в результате сильно упрощается:

$$\epsilon_M = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_3} \quad (1. 104)$$

Итак, в общем случае величина мембранного потенциала заключена между напряжением концентрационной цепи и диффузионным потенциалом.

Майер и Сиверс^{92, 93}, используя уравнение Гендерсона для диффузионного потенциала (1.73), получили без учета коэффициентов активности следующее выражение для полного мембранного потенциала:

$$\varepsilon_M = \frac{RT}{F} \left[U \cdot \ln \frac{x_3 - AU}{x_1 - AU} + \frac{1}{2} \ln \frac{(x_1 - A) \cdot (x_3 + A)}{(x_1 + A) \cdot (x_3 - A)} \right] \quad (1.106)$$

по Гендерсону
по Доннаниу

где

$$U = \frac{u_K - u_A}{u_K + u_A};$$

$$x = \sqrt{4c^2 + A^2}; \quad A = z_R \cdot c_R$$

Исходя из этого уравнения, они рассмотрели случай, когда $c_1/c_3 = 2$, и построили семейство кривых, выражающих ε_M , как функцию отношения $c_1/z_R \cdot c_R$ при разных отношениях u_+/u_- (рис. 22). Такой график может быть использован для экспериментального определения характеризующих ионит величин $z_R \cdot c_R$ и u_+/u_- . Для этого нужно измерить мембранный потенциал при различных значениях c_1 и c_3 , но при неизменном отношении $c_1/c_3 = 2$.

Бонхёффер, Кальвайт и Штрелов⁹⁴ испытали наряду с твердыми и жидкие мембраны, также обладающие ионообменными свойствами. Опыты проводились в водных растворах, а в качестве мембраны был использован не смешивающийся с водой хинолин. Роль закрепленного иона играл хинингидрохлорид, который в хинолине растворяется хорошо, а в воде очень плохо. Разности потенциалов, возникавшие на таких мембранах, подчинялись, в основном, закономерностям, установленным для твердых ионообменников. Однако здесь нужно учитывать одно усложняющее обстоятельство: хотя хинингидрохлорид практически и не может покинуть хинолиновую фазу, но подвижность внутри фазы у него остается. Поэтому концентрацию «закрепленных» ионов здесь

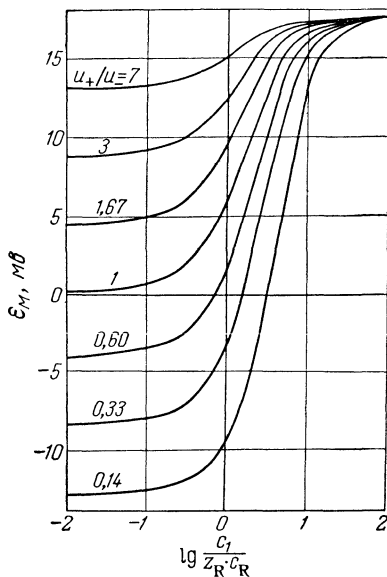


Рис. 22. Зависимость^{92, 93} мембранного потенциала от величины $c_1/z_R c_R$ при $c_1/c_3 = 2$ и различных отношениях u_+/u_- (числа на кривых).

уже нельзя считать величиной постоянной для всех точек мембраны. Особый интерес подобные мембраны представляют при изучении физиологических систем.

§ 37. Потенциалы в мембранных системах

Бете и Торопов⁹⁵, а затем Манегольд и Калаух⁹⁶ описали системы, которые состоят из ряда чередующихся мембран с катионо- и анионообменными свойствами и заключенных между этими мембранами ионных растворов, имеющих попеременно то большие,

то малые концентрации. После работ Манеке⁹⁷, применившего ионитовые мембраны с большой обменной емкостью, такие системы приобрели большое техническое значение.

Мембранная система такого типа и изменение потенциала в ней показана на рис. 23. Буквой *A* обозначен анионит, буквой *K* — катионит. Крайние мембраны *A* и *K* граничат с растворами, которые служат электролитами двух электродов, имеющих устойчивый равновесный потенциал и обратимых либо по отношению к катионам, либо по отношению к анионам этих растворов. Работая с растворами хлористого калия,

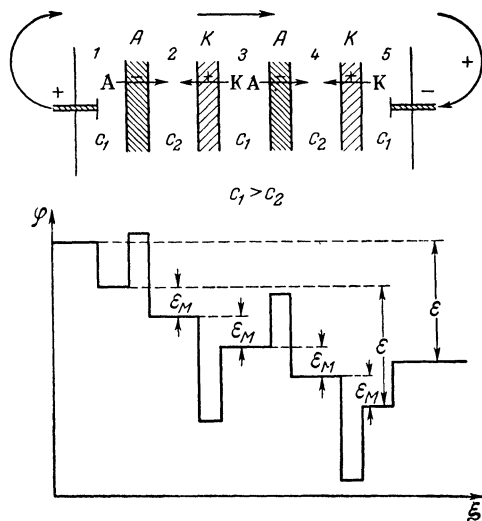


Рис. 23. Расположение мембран и изменение потенциала в мембранном аккумуляторе⁹⁷:

1—5 — камеры; *A* — анионит; *K* — катионит.

можно, например, использовать хлорсеребряный электрод.

Отдельные мембранные потенциалы ϵ_M последовательно складываются друг с другом, создавая суммарное напряжение системы. В нашем примере потенциалы металлических электродов выбраны одинаковыми и, будучи включены навстречу друг другу, они взаимно компенсируются. Но в общем случае такая компенсация совершенно не обязательна, и эту разность потенциалов тоже надо учитывать.

Системы, подобные описанной, могут быть не только источниками электрического тока или напряжения, но и аккумуляторами электрической энергии. При зарядке такого аккумулятора рас-

творенная соль переносится из разбавленного раствора в концентрированный, при разрядке — наоборот.

Если обменная емкость мембран достаточно велика, а растворы сравнительно разбавлены, то в качестве подвижных ионов катионит должен содержать катионы, а анионит — только анионы. Отношение подвижностей двух этих ионов в каждом из ионитов близко к единице^{87, 97, 98}. Об этом свидетельствуют расчеты, проведенные на основе эмпирических данных по уравнению (1. 106). Следовательно, можно считать, что через одну мембрану ток будет переноситься только катионом, а через другую — анионом. Когда ток протекает в направлении, указанном на рис. 23 стрелкой, концентрации c_1 и c_2 выравниваются. При обратном токе (зарядка) концентрация c_2 (в камерах 2 и 4) будет падать, а концентрация c_1 (в камерах 1, 3 и 5) — расти.

Важной областью применения таких мембранных электролизеров является также обессоливание воды (например, морской). После разработки ионитовых мембран с большой обменной емкостью этот метод оказался во многих случаях самым экономичным⁹⁹.

§ 38. Стеклоанный электрод

Стеклоанный электрод был впервые применен для определения рН электролита Кремером¹⁰⁰ и прочно вошел в технику измерений после обстоятельных исследований Габера и Клеменевича¹⁰¹.

Стеклоанный электрод (рис. 24) представляет собой маленькую стеклянную колбочку диаметром обычно от 1 до 3 см с толщиной стенки от 0,01 до 0,001 мм. Колбочка заполняется стандартным раствором с определенным рН, в раствор погружается металл (проводник, 1), который образует с этим раствором электрод, обладающий определенным равновесным потенциалом. Тонкостенная колбочка погружается в исследуемый раствор, который, в свою очередь, электролитически связан с каким-то другим электродом сравнения 2 (например, каломельным или хлорсеребряным). Замеряя напряжение такой цепи, можно определить в исследуемом растворе величину рН. Теория и практика применения стекляннго электрода прекрасно освещены Кратцем¹⁰².

Тончайшая стенка колбочки, разделяющая внутренний и внешний растворы, действует, как мембрана. На ней устанавливается некоторый мембранный потенциал $\varepsilon_m = {}_1\varphi - {}_2\varphi$, где индекс 1 обозначает внутренний, а индекс 2 — внешний электролит. Опыт показывает, что в интервале рН от 1 до 9

$$\varepsilon_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H^+}^1} = 2,303 \frac{RT}{F} ({}_1\text{pH} - {}_2\text{pH}) \quad (1. 107)$$

При выходе за указанные пределы линейный характер зависимости нарушается. Так, в щелочной области, при слишком большом увеличении рН, стенки стеклянной мембраны начинают все больше реагировать на присутствие других катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+ и т. д.)¹⁰³. Одновременно с потерей точности измерения в сильнощелочных растворах начинается медленное растворение самого стекла¹⁰⁴.

В сильноокислых растворах производная потенциала по рН также несколько снижается¹⁰³, хотя Дол¹⁰⁵ указывает, что эта кислотная ошибка, в отличие от уже упоминавшейся щелочной, не зависит от характера присутствующих анионов и катионов.

Стеклянный электрод, как отметил Хьюз¹⁰⁶, совершенно нечувствителен к окисляющим и восстанавливающим веществам. На него не влияют обычные электродные яды, например сернистые, мышьяковистые, цианистые или высокомолекулярные соединения. Не искажается зависимость (1. 107) и в присутствии солей тяжелых и благородных металлов¹⁰². Все это сделало стеклянный электрод универсальным средством для измерения рН и способствовало его широкому применению.

Раствор, находящийся внутри колбочки стеклянного электрода, должен иметь устойчивое значение рН, т. е. по возможности, должен

быть буферным. В то же время между ним и погруженным в него металлом должна существовать известная и стабильная разность потенциалов. К числу наиболее употребительных и надежных комбинаций принадлежат, например, стандартный ацетатный раствор (рН = 4,62)* или децинормальная соляная кислота с добавками хингидрона и платиновыми электродами. Раствор соляной кислоты (децинормальной или иной концентрации) применяется также с хлорированным серебряным электродом (хлорсеребряный электрод).

Процессы, приводящие к возникновению в стеклянной стенке мембранного потенциала, до сих пор не вполне ясны. Среди ряда

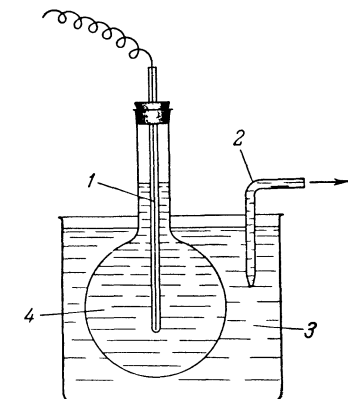


Рис. 24. Схематическое изображение стеклянного электрода:

1 — проводник; 2 — стандартный электрод; 3 — сосуд с исследуемым раствором; 4 — колбочка со стандартным раствором.

* Стандартным ацетатным называют раствор, содержащий в литре 0,1 моль уксусной кислоты и 0,1 моль ацетата натрия.

теорий, которые, кстати сказать, не так уж сильно отличаются друг от друга в своих исходных положениях, наиболее правдоподобной представляется *ионообменная теория Горовица* ¹⁰⁷. Подобно Мак-Иннесу, Доу и Хаугарду ¹⁰⁸, Горовиц установил, что, по крайней мере, в тонком поверхностном слое стекла происходит количественный обмен ионов натрия на водородные ионы раствора. С другой стороны, опыты Хаугарда ¹⁰⁹ по определению переноса ионов показали, что проводимость самой мембраны соз-

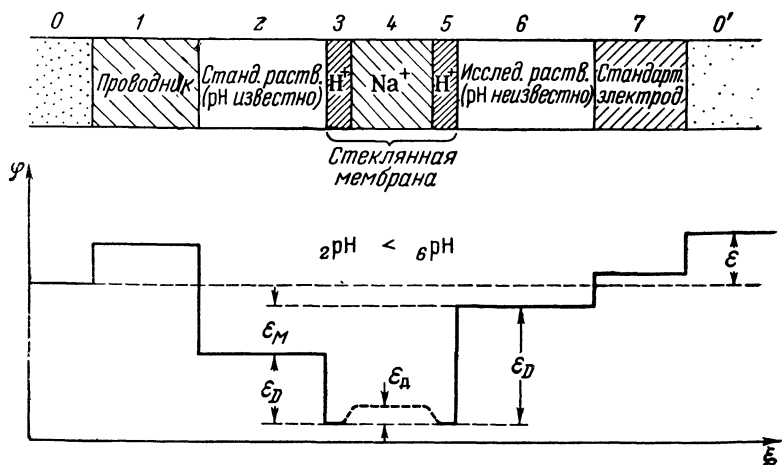


Рис. 25. Фазовая схема цепи стеклнного электрода и вероятная схема уровней потенциала в ней (величина и знаки скачков неизвестны).

дается ионами натрия, а не водорода. При замещении первых вторыми сопротивление растет.

Все эти наблюдения приводят к несколько измененной *габеровской трехслойной модели* стеклнной мембраны ¹⁰¹. В двух внешних слоях мембраны ионы натрия обмениваются на ионы водорода. Внутренний слой обеспечивает проводимость за счет ионов натрия и остается, в основном, неизмененным. Обмен во внешних слоях подчиняется закономерностям ионного обмена, так что разность потенциалов между раствором и обменным слоем и есть доннанов потенциал (§ 34 и 35). Фазовая схема цепи стеклнного электрода представлена на рис. 25.

Разности потенциалов ${}_0\phi - {}_2\phi = \varepsilon_{0,2}$ и ${}_6\phi - {}_{0'}\phi = \varepsilon_{6,0'}$ зависят только от подводящего электрода и электрода сравнения, и о них здесь говорить никакой необходимости нет. Величину $\varepsilon_{0,2} + \varepsilon_{6,0'}$ легко можно найти опытным путем.

Доннaновы потенциалы $\varepsilon_{2,3}$ и $\varepsilon_{5,6}$ находят по уравнению (1. 94):

$$\varepsilon_{2,3} = {}_2\Phi - {}_3\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_3a_{\text{H}^+}}{{}_2a_{\text{H}^+}}; \quad \varepsilon_{5,6} = {}_5\Phi - {}_6\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_6a_{\text{H}^+}}{{}_5a_{\text{H}^+}}$$

При этом величины ${}_3a_{\text{H}^+}$ и ${}_6a_{\text{H}^+}$ можно считать независимыми от ${}_2a_{\text{H}^+}$ и ${}_5a_{\text{H}^+}$ до тех пор, пока ${}_2a_{\text{H}^+} \ll {}_3a_{\text{H}^+}$ и ${}_6a_{\text{H}^+} \ll {}_5a_{\text{H}^+}$, т. е. пока величина рН не слишком мала (не отрицательна). В этом случае ${}_5c_{\text{H}^+} \approx |z_{\text{R}}| {}_5c_{\text{R}}$ и ${}_3c_{\text{H}^+} \approx |z_{\text{R}}| {}_3c_{\text{R}}$. Но обменные емкости или, что то же самое, концентрации ${}_3c_{\text{R}}$ и ${}_5c_{\text{R}}$ должны быть примерно одинаковы, ибо по химическому составу оба обменных слоя практически идентичны. Следовательно, можно принять * ${}_3a_{\text{H}^+} \approx {}_5a_{\text{H}^+}$. Тогда:

$$\varepsilon_{2,3} + \varepsilon_{5,6} = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_6a_{\text{H}^+}}{{}_2a_{\text{H}^+}} = 2,303 \frac{RT}{F} ({}_2\text{pH} - {}_6\text{pH}) \quad (1. 108)$$

Наименее ясен вопрос о разностях потенциалов $\varepsilon_{3,4}$, $\varepsilon_{4,5}$ и $-\varepsilon_{5,4}$. Однако каковы бы ни были причины их возникновения, отсутствие видимых различий в ионном составе и других свойствах обменных слоев дает возможность считать, что

$$\varepsilon_{3,4} = \varepsilon_{5,4} = -\varepsilon_{4,5}$$

и, следовательно,

$$\varepsilon_{3,4} + \varepsilon_{4,5} = 0 \quad (1. 109)$$

Не исключено, что в стеклянной мембране может возникать и диффузионный потенциал $\varepsilon_{\text{д}}$, аналогичный жидкостным (§ 27—32), ибо не только натриевые, но и водородные ионы обладают в мембране какой-то подвижностью. Но, если в первом приближении пренебречь его величиной, то выражение для полного мембранного потенциала с учетом уравнений (1. 108) и (1. 109) выглядит идентично эмпирическому уравнению (1. 107).

Возвращаясь к уравнению (1. 107), необходимо отметить, что хотя оно в общем правильно передает зависимость потенциала от рН, однако в него нужно включить еще дополнительный постоянный член $\varepsilon_{\text{ас}}$. Этот потенциал асимметрии, как назвал его Хьюз¹¹⁰, наблюдался еще Кремером¹⁰⁰ и был исследован целым рядом авторов¹¹¹. Его можно измерить непосредственно, когда рН растворов внутри и вне стеклянного электрода совпадают, а электроввод стеклянного электрода идентичен с электродом сравнения. Тогда $\varepsilon = \varepsilon_{\text{ас}}$.

* Это соответствует габеровскому допущению¹⁰¹ об одинаковой концентрации H^+ ионов в пограничных слоях.

Причину появления потенциала асимметрии можно искать в различии c_R у внутренней и внешней поверхностей стекла. Такое различие, если оно существует, обязательно должно вызвать появление дополнительного постоянного члена в уравнениях (1. 108) и (1. 109).

Отклонение потенциала стеклянного электрода от вычисленного по уравнению (1. 107) для сильноокислой области ($pH < 1$) можно объяснить с привлечением уравнений (1. 83) и (1. 84), предположив, что при ${}_2a_{H^+} > c_{R\gamma_{\pm}}$ в обменном слое появляются анионы. В этом случае доннанов потенциал должен отклоняться от величины, задаваемой уравнениями (1. 108). Какое-то влияние этот факт может оказать и на величины $\epsilon_{3,4}$ и $\epsilon_{4,5}$. Однако это влияние пока невозможно учесть и в литературе оно не обсуждалось.

Для щелочных растворов с $pH > 9$ условие доннанова равновесия $a_{Me^+} \cdot {}_R a_{H^+} / a_{H^+} \cdot {}_R a_{Me^+} = K$ может приводить к тому, что обменный слой, наряду с ионами H^+ , будет захватывать из раствора все большее количество ионов металлов. Соответственно будет уменьшаться величина ${}_R a_{H^+}$ и появится наблюдаемая на опыте щелочная ошибка. Значение pH , при котором она станет заметной, должно зависеть от величины K .

§ 39. Мембранный электрод

Мембранным электродом называют измерительную цепь, аналогичную стеклянному электроду, но вместо pH реагирующую на разность концентраций других известных катионов или анионов. Горовиц, Шиллер и Циммерман ¹¹² нашли, что с некоторыми сортами стекла зависимость, аналогичную уравнению (1. 107), можно получить для ионов натрия, калия, меди, цинка и серебра. Такой же результат для ионов натрия был отмечен Трюмплером ¹¹³, а также Лендзелом и Винсе ¹¹⁴. Бухбек ¹¹⁵ подтвердил его для серебряных ионов.

По механизму действия подобные электроды, по-видимому, вполне аналогичны обыкновенному стеклянному электроду. Только вместо ионов H^+ обменный слой поглощает здесь соответствующие катионы.

Мембранные электроды предлагались для определения концентрации или активности щелочных ионов. Маршалл с сотрудниками ¹¹⁶ испытали для этой цели цеолитовые мембраны; Вилли и Патнод ¹¹⁷ — мембраны из ионообменной смолы на поддерживающей нейтральной основе; Манеке ¹¹⁸ — высокоактивные синтетические ионитовые мембраны. Шиндевольф и Бонхёффер ¹¹⁹ распространили этот метод на двухвалентные катионы и применили

его для исследования равновесия диссоциации полифосфатов. Во всех описанных случаях мембранный потенциал вычисляется по уравнениям (1. 102), (1. 104), (1. 105) либо (1. 106). Метод особенно прост в применении, когда $a \ll |z_R| \cdot c_R$ и можно пользоваться уравнением (1. 104).

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 40. Теория двойного электрического слоя

На границе раздела фаз (в данном изложении преимущественно металл — электролит) в общем случае возникает разность электрических потенциалов, как было описано выше. Для ее появления, согласно Гельмгольцу¹²⁰, одна из фаз должна нести положительный, а другая — отрицательный заряд подобно обкладкам заряженного конденсатора. В соответствии с этим на границе раздела фаз должны возникнуть на некотором расстоянии друг от друга положительно и отрицательно заряженные слои, которые и образуют электрический «двойной слой»*. Структура двойного слоя, по Гельмгольцу, в точности отвечает структуре плоского конденсатора, как это показано на рис. 26.

Гуи¹²¹ развил представления Гельмгольца о структуре двойного слоя, приняв, что слои не плотные, а размытые, поскольку плотный двойной слой будет постоянно разрушаться тепловым движением ионов. Движущей силой этого процесса является осмотическое давление соответствующих ионов, которое в двойном слое больше, чем в глубине раствора, из-за более высокой концентрации этих ионов в двойном слое. Между осмотическим давлением и электростатическим взаимодействием, согласно Чапмену¹²², устанавливается равновесие.

Плотность зарядов q ($\kappa/\text{см}^3$) и электрический потенциал ϕ связаны двумя соотношениями. Если $\Delta\phi$ — разность потенциалов между точками в двойном слое и в середине раствора, c_j — концентрация ионов и z_j — их заряд, кратный заряду электрона и взятый с соответствующим знаком, то объемная плотность зарядов q равна **:

$$q = F \sum z_j c_j e^{-\frac{z_j F}{RT} \Delta\phi} \quad (1. 110)$$

* Подробный обзор теорий электрического двойного слоя дал Грэм⁸.

** Для 1,1-зарядного электролита, следовательно,

$$q = -F c \left\{ e^{\frac{F \Delta\phi}{RT}} - e^{-\frac{F \Delta\phi}{RT}} \right\}$$

Одновременно должно выполняться уравнение Пуассона

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi}{D} \rho$$

(где D — диэлектрическая проницаемость), откуда для $\Delta\varphi$ получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi F}{D} \sum z_j c_j e^{-\frac{z_j F}{RT} \Delta\varphi} \quad (1.111)$$

Это же уравнение применили Дебай и Хюккель¹²³ к распределению зарядов в ионной атмосфере при вычислениях активно-

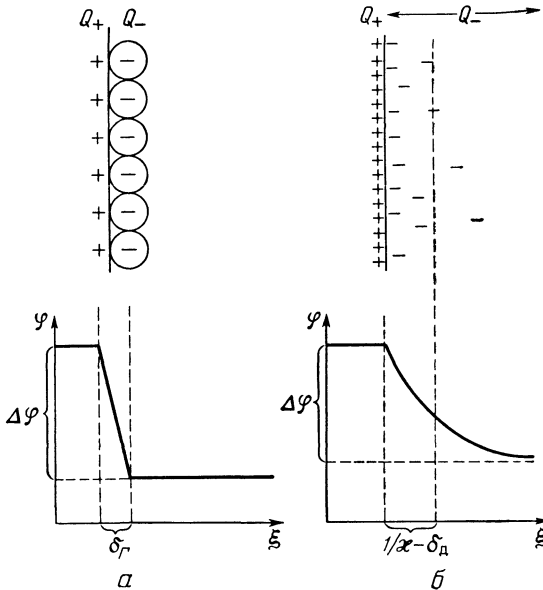


Рис. 26. Распределение зарядов и изменение потенциала в двойном слое:

а — по Гельмгольцу (плотный слой); б — по Гуи и Чапмену (диффузный слой).

стей в растворах электролитов. Для $z_j F \Delta\varphi / RT \ll 1$ уравнение (1.111) переходит в

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} &= -\frac{4\pi F}{D} \left(\sum z_j c_j - \sum z_j^2 c_j \frac{F}{RT} \Delta\varphi \right) = \\ &= \frac{4\pi F^2}{DRT} \sum z_j^2 c_j \Delta\varphi = \kappa^2 \Delta\varphi \end{aligned} \quad (1.112)$$

поскольку $\sum z_j c_j = 0$ (условие электронеutrальности).

Величина $\Gamma = \sum z_j^2 c_j$ обозначает *иональную концентрацию* * электролита. Для краткости в уравнение (1. 112) вводят обратное расстояние κ

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi F^2}{DRT} \sum z_j^2 c_j} \quad (1. 113)$$

Для плоской поверхности [$\partial^2 \varphi / \partial y^2 = \partial^2 \varphi / \partial z^2 = 0$] решение дифференциального уравнения (1. 112) дает

$$\Delta \varphi = \zeta e^{-\kappa x} \quad (1. 114)$$

где ζ — потенциал диффузной части двойного слоя в плоскости $x = 0$ или $\zeta = \delta_r$, т. е. наибольшего приближения ионов к поверхности **.

ζ -Потенциал, являющийся характеристической величиной диффузного слоя, может быть выражен также через величину Q_e — избыточный заряд электролита:

$$Q_e = \int_0^{\infty} \rho \, dx = -\frac{D}{4\pi} \kappa^2 \int_0^{\infty} \Delta \varphi \, dx = -\frac{D\kappa^2 \zeta}{4\pi} \int_0^{\infty} e^{-\kappa x} \, dx = -\frac{D\kappa}{4\pi} \zeta$$

откуда ζ -потенциал

$$\zeta = -\frac{4\pi}{D\kappa} Q_e \quad (1. 115)$$

После подстановки этого выражения в уравнение (1. 114) получим

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi}{D\kappa} Q_e \cdot e^{-\kappa x} \quad (1. 116)$$

где κ определяется из уравнения (1. 113).

На рис. 27 изображены изменения концентраций ионов в зависимости от расстояния до электрода ($x = \xi - \delta_r$) для 1,1-зарядного электролита (а) и изменение потенциала ($\varphi = \varphi(x)$) для того же электролита при $c = 1$ моль/л и $\zeta = +15$ мв (без учета коэффициентов активности). Как можно видеть из рис. 27 и уравнения (1. 114) или (1. 116), $1/\kappa$ отвечает приблизительно области диффузной части двойного слоя. Согласно уравнению (1. 113), с ростом концентрации c и зарядности z_j ионов протяженность диффузной части двойного слоя сильно сокращается.

* Обычно пользуются вдвое меньшей величиной $\left| \frac{1}{2} \sum z_j^2 c_j \right|$, которую принято называть ионной силой. (Прим. перев.)

** Общее решение для $z_j F \zeta / RT \gg 1$ рассматривали Фервей и Овербек 124.

Емкость диффузной части двойного слоя C_d^* согласно уравнениям (1. 115) и (1. 113) для $z_j F \zeta / RT \ll 1$ [уравнение (1. 112)]

$$C_d = - \frac{dQ_e}{d\zeta} = \frac{D}{4\pi} \kappa = \sqrt{\frac{D}{4\pi} \frac{E^2}{RT} \sum z_j^2 c_j} \quad (1. 117)$$

сильно зависит от концентрации электролита. Различают *дифференциальную*

$$C_d = - \frac{dQ_e}{d\varepsilon} \quad (1. 118)$$

и *интегральную*

$$K_d = - \frac{Q_e}{\varepsilon - \varepsilon_{\max}} \quad (1. 119)$$

емкости, связанные следующим соотношением:

$$C_d = K_d + (\varepsilon - \varepsilon_{\max}) \frac{dK_d}{d\varepsilon} \quad (1. 120)$$

где ε_{\max} — потенциал максимума электрокапиллярной кривой, когда $Q_e = 0$ (см. § 42).

В этом случае [$\varepsilon = \varepsilon_{\max}$], согласно уравнению (1. 120), $C_d = K_d$. Определяют C_d из емкостных измерений с помощью переменного тока.

Привыводе уравнения (1.117) предполагалось $z_j F \zeta / RT \ll 1$, так что указанное значение емкости $C_d = K_d$ представляет собой значение максимума электрокапиллярной кривой $\zeta = 0$.

Грэм ** сумел проинтегрировать уравнение (1. 111) для z , z -зарядного электролита при любом ζ -потенциале. Для дифференциальной емкости C_d диффузной части двойного слоя получается выражение

$$C_d = zF \sqrt{\frac{Dc}{2\pi RT}} \operatorname{ch} \left(\frac{zF}{2RT} \zeta \right) \quad (1. 121)$$

Для несимметричного электролита зависимость более сложная ¹²⁵.

* Символ C_d емкости диффузной части двойного слоя нельзя путать с тем же символом диффузионной емкости комплексного диффузионного сопротивления (§ 62). Здесь D — диэлектрическая проницаемость.

** Специально об этом см. ⁸, стр. 474, уравнение (47).

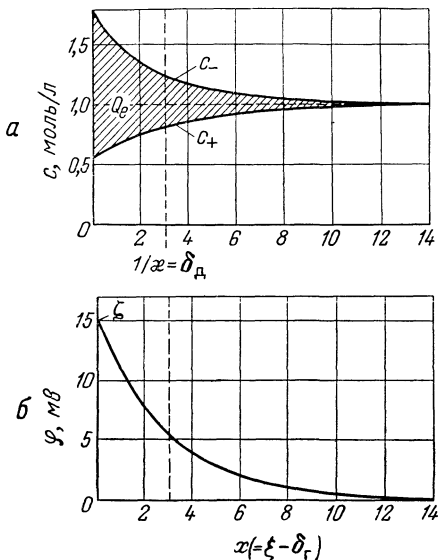


Рис. 27. Изменение концентраций ионов (а) и потенциала (б) в диффузной части двойного слоя для 1,1-зарядного электролита при $t = 25^\circ \text{C}$.

Фрайзе¹²⁶ развил теорию диффузной части двойного слоя Гуи — Чапмена, введя собственные объемы гидратированных ионов по аналогии с теорией сильных электролитов Айгена — Викке¹²⁷. На рис. 28 показаны вычисленные Фрайзе значения емкости диффузной части двойного слоя C_d . Эти значения C_d существенно выше экспериментально найденных значений $C_{дв}$ двойной емкостью. Значение $C_{дв}$, кроме того, должно сильно зависеть от c и z , что также не наблюдается на опыте.

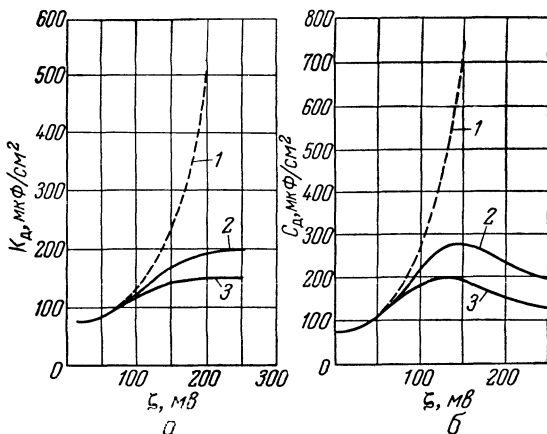


Рис. 28. Интегральная (а) и дифференциальная (б) емкости диффузной части двойного слоя для 0,1 М раствора 1,1-зарядного электролита (по Фрайзе¹²⁶):

1 — по Гуи; 2 — $v_{и} = v_0 = v_{н}$; 3 — $v_{и} = v_0 = 2v_{н}$ (где $v_{и}$ — объем ионов; v_0 — объем частиц растворителя; $v_{н}$ — нормальный объем или объем четырех ассоциированных молекул воды).

Штерн¹²⁸ пошел по другому пути, объединив представления Гельмгольца и Гуи — Чапмена. Тот факт, что заряды диффузной части двойного слоя (индекс д) по Гуи — Чапмену могут приближаться к противоионам в другой (твердой) фазе только до некоторого минимального расстояния $\delta_{Г}$, означает образование гельмгольцевского плотного двойного слоя (индекс Г) этой толщины. Величина $\delta_{Г}$ должна была бы быть приблизительно равной радиусу гидратированного иона (несколько Å). Емкость $C_{Г}$ этого гельмгольцевского плотного двойного слоя и емкость $C_{д}$ диффузной части двойного слоя связаны, по Грэму⁸, с $C_{дв}$ — емкостью всего штерновского двойного слоя — соотношением

$$\frac{1}{C_{дв}} = \frac{1}{C_{Г}} + \frac{1}{C_{д}} \quad (1.122)$$

Рис. 29. Разделение двойного слоя на плотную и диффузную части при равенстве Q_e (по Штерну):

1 — $D_{\Gamma} < D_{\Delta}$; 2 — $D_{\Gamma} = D_{\Delta}$.

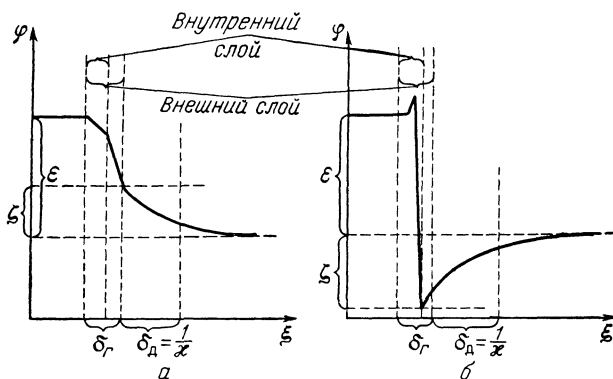
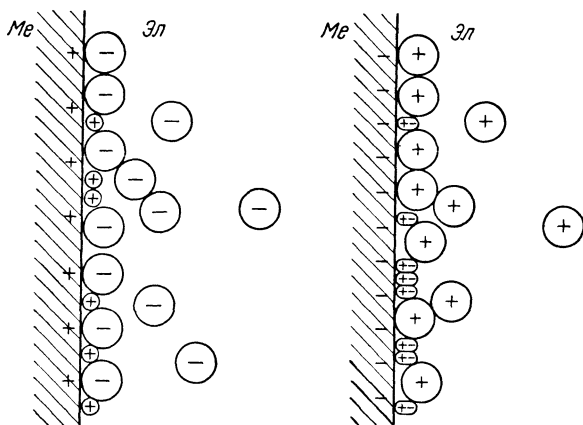
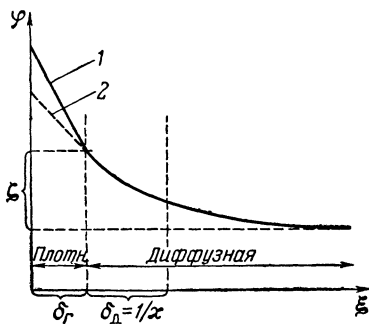


Рис. 30. Изменение потенциала в двойном слое при адсорбции ионов (а) и диполей (б) (по Штерну):

а — в направлении поля; б — в направлении, противоположном полю.

Зависимость потенциала от расстояния в подобном слое представлена на рис. 29. Грэм^{8, 129, 130} провел обширные измерения с целью разделения $C_{\text{дв}}$ на C_{Γ} и $C_{\text{д}}$ (см. § 41).

Скачок потенциала во всем двойном слое складывается, как следует из рис. 29, из большого скачка в плотной части двойного слоя и скачка в диффузной части двойного слоя, последний обозначается как ζ -потенциал. ζ -Потенциал играет большую роль в электрохимической кинетике, электрокинетических* и электрокапиллярных явлениях.

Согласно Штерну¹²⁸, нужно иметь в виду еще одно усложнение картины двойного слоя. Наряду с образованием плотной части в результате максимального приближения ионов к поверхности электрода необходимо учитывать специфическую адсорбцию дипольных молекул и ионов, которая приводит к уменьшению или увеличению скачка потенциала $\epsilon - \zeta$ в плотной части двойного слоя, как показано на рис. 30. Грэм^{8, 129, 130}, учитывая адсорбцию, различает *внутренний* гельмгольцевский двойной слой, образуемый адсорбированными частично дегидратированными ионами и диполями, и *внешний* гельмгольцевский двойной слой, образуемый минимально удаленными (на расстояние δ_{Γ}) сольватированными ионами. Может случиться, что во внутреннем двойном слое, образованном адсорбированными на поверхности ионами или диполями, возникнет больший скачок потенциала, чем это отвечает электродному потенциалу ϵ . В этом случае (рис. 30, б) подвижные заряды в металле и в диффузной части двойного слоя будут иметь противоположный знак по сравнению с зарядами в случае, изображенном на рис. 30, а.

Здесь нужно обратить внимание на то, что адсорбция диполей и ионов зависит от разности потенциалов ϵ . Штерном дано для этого случая уравнение, в котором фигурирует энергия адсорбции.

§ 41. Экспериментальные величины емкости двойного слоя

Величина емкости двойного слоя как на гладкой платине, так и на ртути и других гладких металлах лежит примерно в пределах от 10 до 40 $\text{мкф}/\text{см}^2$, она зависит от концентрации и состава электролита и потенциала ϵ . Напротив, на платинированной пластине при расчете на геометрическую поверхность получаются значения, увеличенные до 1000 раз.

До сих пор с хорошей точностью исследована только емкость двойного слоя на ртути. Грэм^{8, 129, 131, 132} особенно тщательно

* Электрофорез, электроосмос, потенциал течения.

исследовал влияние концентрации в зависимости от потенциала и экспериментально подтвердил выведенное им уравнение (1. 121). Грэм определил независящую от концентрации емкость гельмгольцевского двойного слоя C_{Γ} отдельно от емкости диффузной части двойного слоя $C_{\text{д}}$, применив электролит, который не адсорбируется вовсе или адсорбируется настолько слабо, что не вызывает заметного изменения строения внутреннего гельмгольцевского слоя, зависящего от концентрации *. Этими свойствами обладает раствор NaF.

Согласно уравнению (1. 121), емкость $C_{\text{д}}$ диффузной части двойного слоя возрастает с увеличением концентрации электролита c , так что при последовательном включении с постоянной емкостью емкость диффузной части двойного слоя становится, согласно уравнению (1. 122), все менее заметной в общей емкости $C_{\text{дв}}$. С ростом c величина $C_{\text{дв}}$ стремится к C_{Γ} . Используя это обстоятельство, Грэм вычислил с помощью уравнений (1. 121) и (1. 122) емкость плотного гельмгольцевского слоя C_{Γ} на основании значений общей емкости $C_{\text{дв}}$, измеренных для 0,916 M раствора NaF при 25° C.

На рис. 31 изображены зависимости измеренной $C_{\text{дв}}$ и вычисленной C_{Γ} емкостей от потенциала $\epsilon_{\text{н}}$. В уравнение (1. 121) входит потенциал диффузной части двойного слоя; $\zeta = 0$ при измеряемом потенциале электрокапиллярного максимума $\epsilon_{\text{н}} = -0,192 \text{ в}$.

С помощью определенных таким способом значений C_{Γ} Грэм по уравнениям (1. 121) и (1. 122) вновь вычислил дифференциальные емкости двойного слоя $C_{\text{дв}}$ уже для других концентраций NaF. На рис. 32 представлены вычисленные значения $C_{\text{дв}}$, рассчитанные по уравнениям (1. 121) и (1. 122) с использованием значений C_{Γ} (рис. 31), только незначительно, а часто совсем не отличающихся от измеренных значений. Максимуму

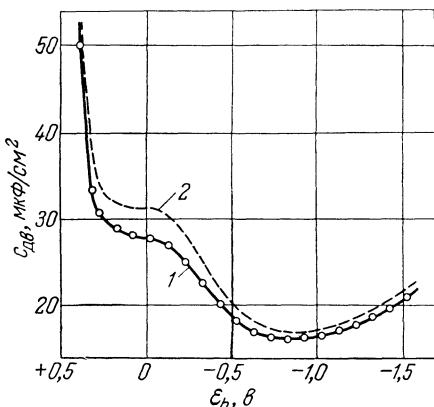


Рис. 31. Зависимость измеренной дифференциальной емкости двойного слоя $C_{\text{дв}}$ (1) на Hg и вычисленной емкости гельмгольцевского слоя (2) от потенциала $\epsilon_{\text{н}}$.

* Адсорбция ионов этого электролита должна быть настолько слабой, чтобы не произошло вытеснения адсорбированных молекул воды.

электрокапиллярной кривой $\epsilon_{\text{макс}}$ соответствуют значения $\zeta = 0$ при $\epsilon_h = -0,192$ в. Хорошее совпадение обоих значений подтверждает как уравнение (1. 122) и лежащее в его основе деление двойного слоя на плотную и диффузную части, так и уравнение (1. 121) с зависящим от концентрации и потенциала распределением заряда в диффузной части двойного слоя.

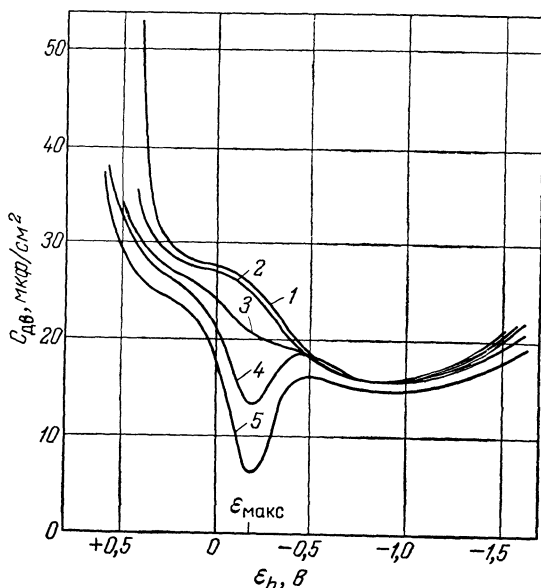


Рис. 32. Зависимость дифференциальной емкости двойного слоя $C_{дв}$ от потенциала ϵ_h на Hg при 25°C в растворах NaF различных концентраций:

1 — 0,916 М; 2 — 0,66 М; 3 — 0,1 М; 4 — 0,01 М; 5 — 0,001 М.

Глубокие минимумы дифференциальной емкости двойного слоя в разбавленных растворах при потенциале $\zeta = 0$ (электрокапиллярный максимум), подобные приведенным на рис. 32, наблюдали и объяснили также Ворсина и Фрумкин¹³³.

§ 42. Электрокапиллярные явления

Поверхностное натяжение σ на границе металл — раствор электролита зависит от потенциала ϵ . Впервые количественно это явление исследовал Липпман^{134, 135}; он же предложил название «электрокапиллярные явления». Для измерения поверхностного натяжения при различных потенциалах применяется капиллярный электрометр Липпмана, схематически изображенный на рис. 33.

Погруженная в раствор, заполненная ртутью трубка оканчивается сужающимся книзу капилляром. Совмещение мениска в этом капилляре с меткой, наблюдаемое с помощью лупы, достигается поднятием или опусканием груши со ртутью. Высота ртутного столба пропорциональна поверхностному натяжению. В растворе электролита ртутный электрод должен легко поляризоваться, соответственно протекание весьма малого, едва измеримого тока должно приводить к сильному изменению потенциала электрода. Для этого раствор не должен содержать солей ртути или других легко восстанавливаемых катионов, а также веществ, способных восстанавливаться или окисляться (идеально поляризуемый электрод).

Сама зависимость $\sigma = f(\epsilon)$ носит название электрокапиллярной кривой. При изменении приложенного потенциала ϵ

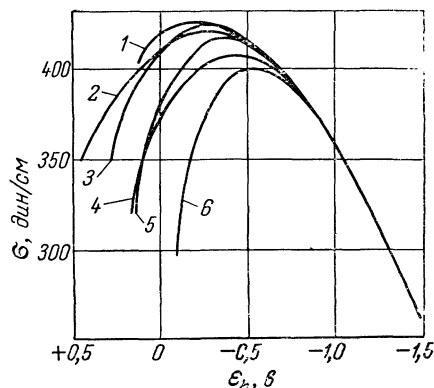


Рис. 34. Зависимость поверхностного натяжения σ ртути от потенциала ϵ_h на границе с водными растворами солей * при 18°C :

1 — KOH; 2 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3 — NaCl;
4 — KCNS; 5 — NaBr; 6 — KI.

* При потенциалах положительнее $-0,5$ в в растворе KI начинается нонизация ртути, и значения σ являются приближенными. (Прим. перев.)

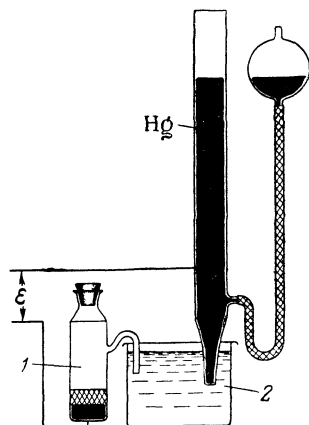


Рис. 33. Капиллярный электрометр Липпмана:

1 — каломельный электрод;
2 — конический капилляр с меткой.

носит название электрокапиллярной кривой (см., например, рис. 34). Детальные и точные измерения были проведены Гуи^{8, 136, 137}, Крюгером и Крумрайхом¹³⁸, Кёнигом¹³⁹ и Грэмом⁸. Обобщенное изложение всех электрокапиллярных явлений дано Фрумкин¹⁴⁰ и Кенигом¹⁴¹.

Термодинамическая теория электрокапиллярных кривых развита Липпманом, Гельмгольцем^{134, 142}, которые исходили из представлений электростатики, а также Гиббсом и другими авторами^{8, 143—146}, исходившими из адсорбционной теории Гиббса.

Влияние потенциала ϵ на поверхностное натяжение σ сводится к отталкиванию зарядов двойного электрического слоя (§ 40, 41). Силы поверхностного натяжения на незаряженной поверхности металла стремятся максимально сократить поверхность. Напротив, отталкивание положительных или отрицательных зарядов на поверхности приводит к ее растяжению. Это влияние противоположно поверхностному натяжению, не зависит от знака заряда

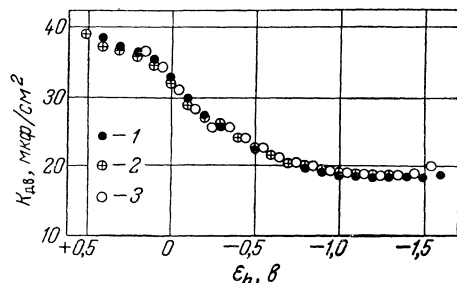


Рис. 35. Зависимость интегральной емкости двойного слоя $K_{дв} = Q/(\epsilon - \epsilon_{макс})$ от потенциала ϵ_h на ртути в 0,5 M растворе Na_2SO_4 , определенная разными методами:

1 — по формуле $(\epsilon - \epsilon_{макс})^{-1} \int_{\epsilon_{макс}}^{\epsilon} C_{дв} d\epsilon$

из значений дифференциальной емкости $C_{дв}$, определенных с помощью уравнения (1.124); 2 — вычисленная из электрокапиллярных кривых (по Гуи^{136, 137}) с помощью уравнения (1.123); 3 — вычисленная по данным непосредственных измерений заряда падающих ртутных капель.

Из этого уравнения после дифференцирования получается уравнение для дифференциальной емкости двойного слоя

$$\frac{d^2\sigma}{d\epsilon^2} = -\frac{dQ}{d\epsilon} = C_{дв} \quad (1.124)$$

Значения интегральной емкости двойного электрического слоя, полученные из электрокапиллярных кривых, сопоставлены на рис. 35 со значениями из непосредственных определений.

Из уравнения Липпмана — Гельмгольца (1.123) для поверхностной плотности зарядов в максимуме электрокапиллярной кривой (рис. 34) вытекает $d\sigma/d\epsilon = -Q = 0$. Следовательно, при потенциале, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой, $\epsilon_{макс}$ избыточный заряд на поверхности металла исчезает.

и тем сильнее, чем больше заряд поверхности. Поверхностное натяжение σ будет уменьшено на величину энергии, необходимой для заряжения двойнослойного конденсатора емкостью $C_{дв}$. Изменению потенциала $d\epsilon$ соответствует энергия

$$dE = -d\sigma = \epsilon C_{дв} d\epsilon = Q d\epsilon$$

где Q — плотность зарядов (на cm^2) на поверхности металла.

Отсюда следует, как показывают также строгие выводы названных авторов^{8, 134, 142-146}, уравнение Липпмана — Гельмгольца для электрокапиллярных явлений

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = -Q \quad (1.123)$$

Предполагая, что емкость двойного слоя не зависит от потенциала, из уравнения (1.123) после интегрирования получают

$$\sigma - \sigma_{\text{макс}} = - \int_{\epsilon_{\text{макс}}}^{\epsilon} Q d\epsilon = - C_{\text{дв}} \int_{\epsilon_{\text{макс}}}^{\epsilon} (\epsilon - \epsilon_{\text{макс}}) d\epsilon$$

$$\sigma = \sigma_{\text{макс}} - \frac{1}{2} C_{\text{дв}} (\epsilon - \epsilon_{\text{макс}})^2 \quad (1.125)$$

При этом предположении электрокапиллярная кривая является параболой с вершиной в точке $\epsilon_{\text{макс}}$. Для 1М раствора KNO_3 Крюгер и Крумрайх¹³⁸ и Кёниг¹³⁹ получили очень точные параболические кривые.

Можно было бы ожидать, что значения $\sigma_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$ в максимуме электрокапиллярной кривой на ртути не зависят от выбора электролита, поскольку этот максимум связан с отсутствием избыточного заряда на поверхности металла. Однако экспериментальные данные не подтверждают этого простого вывода, как это видно, например, из рис. 34. Чтобы объяснить отклонение формы кривой от параболической и смещение максимума для различных электролитов, еще Гуи¹³⁶ привлек представление о *специфической адсорбции* некоторых катионов и анионов, которые были названы

поверхностно-активными ионами. На рис. 36 представлено, по данным Гуи¹³⁶, влияние добавки ионов I^- (*поверхностно-активный анион*) и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ (*поверхностно-активный катион*) к 1 н. раствору Na_2SO_4 на форму электрокапиллярной кривой. Подобное же влияние различных анионов (Cl^- , Br^- , I^-) и катионов на электрокапиллярные кривые показано на рис. 227 и 228 (см. стр. 598). *Адсорбция нейтральных молекул*, как показывают измерения Фрумкина^{140, 145}, Николаевой и Иофа¹⁴⁷ и Андреевой¹⁴⁸ на примере различных алифатических соединений (гексильный и цетиловый спирты, миристиновая и пальмитиновая кислоты), оказывает на электрокапиллярные кривые подобное влияние (см. рис. 231, стр. 601).

Схема распределения потенциала и зарядов представлена на рис. 37. Примем, что неискаженному капиллярному максимуму

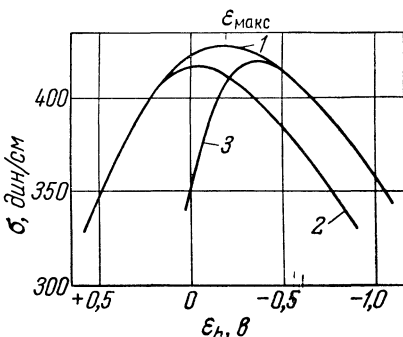


Рис. 36. Зависимость поверхностного натяжения σ ртути в 1 н. растворе Na_2SO_4 от потенциала ϵ_h :

1 — в отсутствие поверхностно-активных ионов; 2 — в присутствии поверхностно-активных катионов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{SO}_4$; 3 — поверхностно-активных анионов (10^{-2} н. NaI).

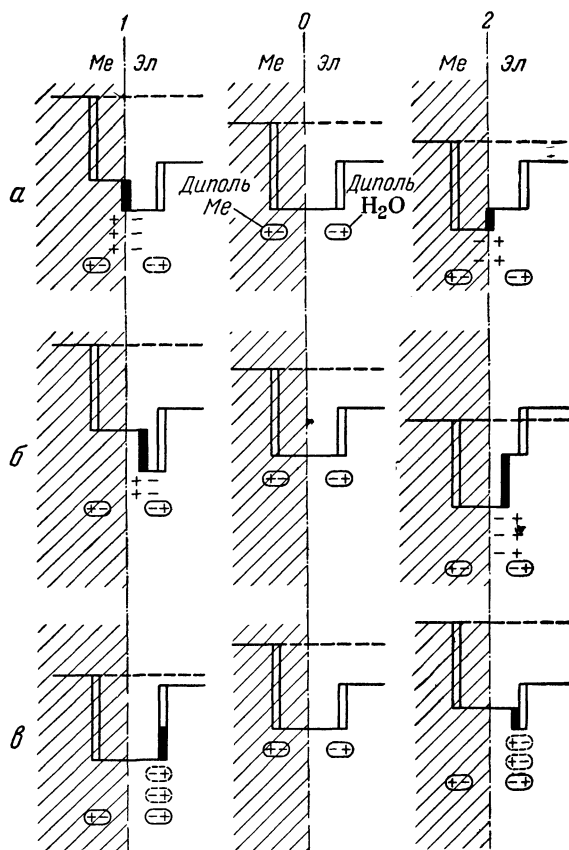


Рис. 37. Схема распределения потенциала и зарядов в электрическом двойном слое:

а) в отсутствие адсорбции ионов или молекул (диполей); 0 — незаряженный электрод ($\varepsilon = \varepsilon_{\text{макс}}$); 1 — металл заряжен положительно ($\varepsilon > \varepsilon_{\text{макс}}$); 2 — металл заряжен отрицательно ($\varepsilon < \varepsilon_{\text{макс}}$);

б) сдвиг $\varepsilon_{\text{макс}}$ при адсорбции ионов (во всех случаях поверхность не заряжена $\varepsilon = \varepsilon_{\text{макс}}$); 0 — без адсорбции; 1 — при адсорбции катионов; 2 — при адсорбции анионов;

в) сдвиг $\varepsilon_{\text{макс}}$ при адсорбции диполей (во всех случаях поверхность не заряжена, $\varepsilon = \varepsilon_{\text{макс}}$); 0 — без адсорбции; 1 и 2 — при адсорбции противоположно направленных диполей.

($\epsilon_{\text{макс}}$, $\sigma_{\text{макс}}$), как, например, на кривой 1 рис. 36, соответствует случай $a-0$ (рис. 37). Со стороны раствора имеется дипольный двойной слой адсорбированной воды, а со стороны металла — дипольный двойной слой, возникающий из-за неточного совпадения плоскости положительных ионов металла с плоскостью электронов металла. При более положительных потенциалах, т. е. при $\epsilon > \epsilon_{\text{макс}}$ ($a-1$), добавляется еще ионный двойной слой с положительными зарядами на металле и отрицательными в электролите. Для $\epsilon < \epsilon_{\text{макс}}$ заряды на обкладках этого ионного двойного слоя имеют обратный знак ($a-2$).

Поверхностно-активные катионы сдвигают $\epsilon_{\text{макс}}$ к более положительным, а поверхностно-активные анионы — к более отрицательным значениям (см. рис. 37 б). Поскольку при электрокапиллярном максимуме как металл, так и электролит не должны иметь заряда, то при специфической адсорбции поверхностно-активных ионов в диффузной части двойного слоя появляется равновеликий заряд противоположного знака. Таким образом, в электролите в области диффузной части двойного слоя возникает ионный двойной слой. Рис. 37 б-1 иллюстрирует положение при адсорбции катионов, а рис. 37 б-2 — при адсорбции анионов. Благодаря этому ионному двойному слою происходит смещение потенциала $\epsilon_{\text{макс}}$, что также показано на рис. 37б. Для образования этого двойного слоя необходима энергия, которая снижает поверхностное натяжение $\sigma_{\text{макс}}$.

Влияние нейтральных молекул сводится к адсорбции, приводящей к изменению имеющегося дипольного момента. В этом случае образуется дипольный двойной слой, в котором скачок потенциала может быть обнаружен по равному ему сдвигу $\epsilon_{\text{макс}}$ (рис. 37в). Только после этого сдвига потенциала устанавливается незаряженное состояние металлической фазы и электролита.

Вследствие электростатического отталкивания адсорбция поверхностно-активных катионов затрудняется с увеличением положительного потенциала. Для поверхностно-активных анионов то же самое имеет место при увеличении отрицательного потенциала. Поэтому положительная (в случае поверхностно-активных катионов) и отрицательная (в случае анионов) ветви электрокапиллярной кривой сливаются с кривой в отсутствие адсорбции, как это показано на рис. 34, 36, 227 и 228. Потенциал, при котором происходит слияние кривых, является *потенциалом десорбции* поверхностно-активного вещества.

Потенциал максимума электрокапиллярной кривой $\epsilon_{\text{макс}}$ назван Олем и Штреловым¹⁴⁹ *потенциалом Липпмана* * и идентичен

* Назван^{134, 149, 160, 161} по имени первооткрывателя электрокапиллярных явлений Липпмана¹³⁴ по аналогии с термином «потенциал Биллитера» ϵ_B (см. §§ 43, 44).

потенциалу нулевого заряда $\varepsilon_{н.з.}$ (§ 43) по Фрумкину^{150, 151}. На ртути в электролитах, не обладающих поверхностно-активными свойствами, например, таких, как NaF, K₂CO₃, NaOH или Na₂SO₄^{*}, $\varepsilon_{h, макс}$ имеет величину

$$\varepsilon_{h, макс} = -0,194 \text{ в}^{**}$$

относительно нормального водородного электрода^{***}. Как было указано выше, величина $\varepsilon_{h, макс}$ зависит от адсорбции различных веществ.

Из исследований на других жидких металлах в отсутствие поверхностно-активных веществ известно, что потенциал максимума электрокапиллярной кривой $\varepsilon_{макс}$ является характерной константой металла. Эти исследования были проведены на амальгамах^{137, 139, 153—156}, на галлии¹⁵⁷ выше точки его плавления (29,7 °C) и на расплавленных металлах в расплавах солей^{158, 159}. Во всех случаях на полученных кривых имеется максимум характерной формы. Для галлия при 36° C найдено $\varepsilon_{h, макс} = -0,62 \text{ в}$.

§ 43. Потенциалы Липпмана незаряженных электродов

Потенциалом Липпмана будем называть потенциал, при котором *металлическая фаза* не несет избыточного заряда, и, в соответствии с этим, *электролит* является *электронейтральным* (см. рис. 37 б и в). Это, конечно, еще не означает, что в металле или электролите не могут образоваться *дипольные двойные слои*. Поэтому отсутствие заряда еще не значит, что абсолютный скачок потенциала равен нулю ($\Delta\varphi = 0$).

а) Экспериментальные методы определения потенциала Липпмана

Максимум электрокапиллярной кривой. Согласно теории электрокапиллярных явлений (см. § 42) при потенциале $\varepsilon_{макс}$ отсутствуют избыточные заряды и в металле и в электролите (отсутствие избыточного заряда в электролите означает также, что $\zeta = 0$). Поверхностное натяжение σ при потенциале Липпмана $\varepsilon_{Л}$ имеет максимальную величину. Поэтому для жидких металлов $\varepsilon_{Л} = \varepsilon_{макс}$ может быть определен из электрокапиллярной кривой.

Краевой угол смачивания. Метод определения краевых углов смачивания является всего лишь другим экспериментальным

* См. у Грэма⁸, табл. 1.

** По точным измерениям Грэма с сотр.¹⁵².

*** Большой частью приводят значение $\varepsilon_{макс} = -0,48 \text{ в}$ относительно нормального каломельного электрода.

способом определения поверхностного натяжения σ и точно так же приводит к величине $\varepsilon_{\text{макс}}$, как это было проверено на жидких металлах — ртути и галлии (см. табл. 4). На твердых электродах поверхностное натяжение на границе металл — электролит не может быть определено из капиллярной депрессии или из величины уравнивающего ее давления, т. е. из электрокапиллярных кривых. Мёллер¹⁶² и Кабанов и Фрумкин¹⁶³⁻¹⁶⁵ определили поверхностное натяжение на различных металлах с помощью измерений краевых углов смачивания прилипших к поверхности газовых пузырьков и также установили наличие максимума $\sigma_{\text{макс}}$; потенциал, отвечающий этому максимуму, есть потенциал Липпмана $\varepsilon_{\text{Л}}$.

Минимум емкости двойного слоя. Когда ζ -потенциал равен нулю, емкость диффузной части двойного слоя имеет минимум, как это следует из уравнения (1. 124) после его дифференцирования. Вместе с тем и емкость двойного слоя $C_{\text{дв}}$ принимает минимальное значение при $\zeta = 0$ (исходя из уравнения (1. 122) $1/C_{\text{дв}} = 1/C_{\text{Г}} + 1/C_{\text{Д}}$). Из положения минимума дифференциальной емкости двойного слоя можно определить величину $\varepsilon_{\text{Л}}$ также и на твердых электродах. Ворсина и Фрумкин^{133, 166} и позднее Грэм^{8, 152} экспериментально установили совпадение потенциала максимума электрокапиллярной кривой с потенциалом минимума емкости на ртути. Впоследствии этот метод был применен для определения $\varepsilon_{\text{Л}}$ на свинце^{151, 167, 168}, кадмии и таллии¹⁶⁸ Борисовой, Эршлером и Фрумкиным и на железе Аязяном¹⁶⁹.

Капельный электрод. Для *капельного электрода* поверхность раздела металл — электролит непрерывно увеличивается во времени. В электролите, не содержащем окисляющихся и восстанавливающихся веществ (плотность тока реакции перехода $i_{\text{п}} = 0$), капельный ртутный электрод принимает потенциал $\varepsilon_{\text{Л}}$. Действительно, так как переход зарядов через границу раздела фаз невозможен, заряды на вновь образуемую поверхность должны поступать по внешней цепи. Но если ток во внешней цепи равен нулю, это означает, что для возникновения скачка потенциала на вновь образующейся поверхности раздела фаз не требуется подвода зарядов. Таким образом, при соответствующем потенциале мы имеем дело с незаряженным электродом.

Исследования на капельном электроде впервые провел Пашен¹⁷⁰. При строжайшем исключении окисляющихся и восстанавливающихся веществ Эрдей-Груз и Сорваш¹⁷¹ и Грэм с сотрудниками¹⁵² наблюдали хорошее совпадение потенциала электрода с величиной $\varepsilon_{\text{макс}}$ даже при весьма малой скорости капания. При не столь тщательном соблюдении чистоты раствора или при

добавлении солей ртути Пашен¹⁷⁰ и Пальмер¹⁷² установили, что приближение к $\epsilon_{\text{макс}}$ происходит только при большой скорости капания. По Грэму с сотрудниками¹⁵², потенциал капельного электрода при указанных условиях равен величине $\epsilon_{\text{макс}}$ с точностью до 1 мв.

Для образования незаряженной поверхности существенным оказывается не столько отсутствие разряжающихся ионов или восстанавливающихся и окисляющихся веществ, сколько отсутствие тока реакции*. Величина этого тока должна, очевидно, лежать ниже известного предела. Так, капельные электроды из амальгамы таллия в растворах с незначительной концентрацией** Tl^+ при отсутствии тока принимали, по Фрумкину и Сервису¹⁵⁵, потенциал $\epsilon_{\text{макс}}$, совпадающий с потенциалом, определенным для той же системы Фрумкиным и Городецкой¹⁵⁴.

Максимум твердости поверхности. Для определения $\epsilon_{\text{д}}$ твердых металлов можно также проводить измерения твердости поверхности в зависимости от потенциала по Ребиндеру и Венстрем¹⁷³. При максимальной величине поверхностного натяжения на образование микротрещин и связанную с этим деформацию поверхности требуется наибольшая энергия, поэтому при потенциале $\epsilon_{\text{д}}$ следует ожидать максимума твердости. Ребиндер и Венстрем применили маятник, качания которого затормаживались благодаря трению металла о шероховатую поверхность стеклянного шара. Несколько изменив эту методику, Бокрис и Парри-Джонс¹⁷⁴ исследовали зависимость трения гладких шаров от потенциала. Боуден и Янг¹⁷⁵ до этого нашли потенциал максимума трения на платине, который совпадал с $\epsilon_{\text{макс}}$, найденным Городецкой и Кабановым¹⁶⁵ из измерений краевых углов смачивания. Согласно данным Пфюценройтера и Мазинга¹⁷⁶, неэластичное растяжение проволок и фольги зависит от потенциала. Для золота найден отчетливый минимум (наибольшая прочность). В некоторых случаях можно констатировать совпадение результатов, полученных этими и другими методами (табл. 4).

Минимум адсорбции. При образовании ионного двойного слоя должен несколько измениться состав раствора. Избыточная адсорбция ионов определенного знака отвечает появлению электрического заряда со стороны раствора, который, поскольку соблюдается электронейтральность всей системы электрод — раствор, должен быть равен заряду металла. По данным Фрумкина, Шлы-

* Как следует из дискуссии Фрумкина с Олем и Штреловым¹⁵¹.

** Средством изменения концентрации Tl^+ менялся электродный потенциал (равновесный потенциал системы), а также направление протекающего тока. Потенциал обращения тока ($i = 0$) отвечает потенциалу незаряженного электрода.

Потенциалы Липпмана незаряженных электродов из различных металлов
(по отношению к нормальному водородному электроду)

Металл	$E_{н,Л}, в$	Метод определения	Литература
Кадмий	-0,90	Емкостный	168
	-0,70	По твердости	173
Таллий	-0,82	Емкостный	168
	-0,69	По твердости	173
Амальгама таллия	-0,65	Электрокапиллярные измерения	154
	-0,65	С капельным электродом	155
	-0,65	По углу смачивания	165
Свинец	-0,67	Емкостный	151, 167, 168
	-0,62	По твердости	173
Цинк	-0,63	По твердости	173
Галлий	-0,62	Электрокапиллярные измерения	154
	-0,61	По углу смачивания	165
Железо	-0,37	Емкостный	169
Ртуть	-0,194	Электрокапиллярные измерения	152
	-0,194	С капельным электродом	152
	-0,19	По углу смачивания	165
	-0,190	Емкостный	168
Уголь	-0,07	По твердости	173
	от 0 до +0,2	Адсорбционные измерения	173
Серебро *	+0,05	Адсорбционные измерения	173
	+0,02	По углу смачивания	165
Платина	+0,27	По углу смачивания	165
	+0,25	По твердости	173
	+0,17	Из измерений ζ -потенциала	173
	+0,11	Адсорбционные измерения	173
Золото	+0,3	По твердости	173
Теллур	+0,61	По твердости	173

* Правильным следует считать значение $-0,7 \pm 0,05 в$, найденное емкостным методом [Лейкис Д. И., ДАН СССР, 135, 1429 (1960)]. (Прим. перев.)

гина и других¹⁷⁷, эта адсорбция зависит от потенциала и оказывается минимальной при $\epsilon_{\text{д}}$. Этот метод, поскольку эффект весьма невелик, применим в особенности для платинированной платины и активированного угля, а также серебра, обладающих большой поверхностью.

Обращение ζ -потенциала. Наличие ионного двойного слоя, с которым связано появление ζ -потенциала, должно приводить к обращению электрофоретического эффекта при потенциале $\epsilon_{\text{д}}$. Балашова и Фрумкин¹⁷⁸ наблюдали отклонение платиновой проволоки, находившейся в разбавленной кислоте, под действием электрического поля. Это отклонение может быть уподоблено движению частиц при электрофорезе. Обращение этого отклонения или движения, которое наблюдается для платины при $\epsilon_h = +0,15 \div +0,18 \text{ в} = \epsilon_{\text{д}}$, нужно связать с отсутствием ионного двойного слоя ($\zeta = 0$).

Из табл. 4 следует, что металлы имеют весьма различающиеся между собой потенциалы Липпмана и что различные методы для одного и того же металла дают одинаковые (с большой точностью) значения $\epsilon_{\text{д}}$. Данные таблицы в основном взяты из сводок Фрумкина¹⁵¹ и Оля и Штрелова¹⁶¹.

Из всех этих измерений можно сделать вывод, что потенциал Липпмана $\epsilon_{\text{д}}$ отвечает потенциалу незаряженного электрода. Отсутствие зарядов в этом случае означает, что ни металл, ни электролит не несут избыточных зарядов противоположного знака. Вместе с тем еще нельзя сказать, что между обеими фазами исчезает скачок потенциала, поскольку могут иметься дипольные двойные слои.

б) Потенциал Липпмана и абсолютный потенциал

После открытия и более подробного изучения электрокапиллярных явлений, благодаря истолкованию потенциала максимума электрокапиллярной кривой как потенциала незаряженного электрода $\epsilon_{\text{д}}$, решили, что найден некий ртутный электрод сравнения с $\Delta\phi = 0^*$. Однако из того факта, что потенциал максимума электрокапиллярной кривой $\epsilon_{\text{макс}}$ при добавлении поверхностно-активных веществ может быть сдвинут в любую сторону, можно сделать вывод^{140, 144}, что $\epsilon_{\text{макс}}$ еще не отвечает абсолютному нулю потенциала $\Delta\phi = 0$ между ртутью и водой. В рамках такого представления сдвиг нулевого потенциала при адсорбции поверхностно-активных веществ было бы невозможно объяснить, так как для

* К сожалению, это представление еще до сих пор встречается в различных учебниках.

ртути может быть только одно значение потенциала ε_h , при котором $\Delta\varphi = 0$.

Несмотря на бесспорное отсутствие зарядов при потенциале Липпмана, нужно еще считаться с весьма существенными дипольными двойными слоями по обе стороны границы раздела. Плоскость фазовой границы ионов металла в металлической фазе не обязательно точно совпадает с такой же плоскостью электронов. Уже ничтожное их несовпадение приводит к очень существенному дипольному двойному слою в металле, как это схематически показано на рис. 38. Кроме того, нужно считаться с адсорбцией ориентированных молекул воды (в водных электролитах). Диполь-

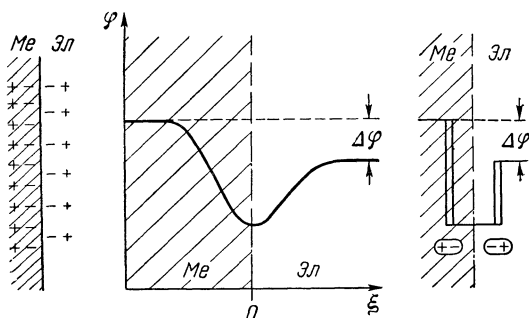


Рис. 38. Схематическое изображение (с произвольными знаками и значениями) образования дипольного двойного слоя в максимуме электрокапиллярной кривой (незаряженный электрод).

ный момент H_2O обуславливает в этом случае возникновение дипольного двойного слоя со стороны электролита (рис. 38), причем молекулы воды должны быть направлены отрицательным концом диполя к металлу. Благодаря этому сохраняется отличная от нуля разность потенциалов ($\Delta\varphi \neq 0$, рис. 37 и 38), хотя заряды отсутствуют.

Адсорбция дипольных молекул (рис. 37в) или специфическая адсорбция ионов (рис. 37б) приводит к изменению этих дипольных двойных слоев, особенно находящихся в растворе. Существенное значение может иметь также вытеснение молекул воды другими веществами. Благодаря этому может меняться величина скачка потенциала $\Delta\varphi$ на незаряженном электроде, как это следует из рис. 37. Это изменение, однако, равнозначно экспериментально наблюдаемому сдвигу $\varepsilon_{\text{макс}}$. Поэтому об абсолютной величине $\Delta\varphi$ нельзя сделать вывода из потенциала Липпмана $\varepsilon_{\text{Л}} = \varepsilon_{\text{макс}}^{140, 144}$.

§ 44. Потенциалы Биллитера

Наряду с потенциалами Липпмана $\epsilon_{\text{Л}}$ были найдены, причем частично очень похожими методами и на тех же металлах, характеристичные потенциалы, названные Олем и Штреловым¹⁴⁹ *потенциалами Биллитера* $\epsilon_{\text{Б}}$. Эти потенциалы очень интересны экспериментально найденной независимостью их от природы металла. Однако объяснение этих потенциалов остается еще спорным¹⁵¹.

а) Экспериментальные методы определения

Биллитером в многочисленных публикациях¹⁷⁹ (обобщено в работах¹⁸⁰) описаны опыты по методу погружения, поставленные им для определения абсолютного потенциала и которые нужно расценивать как безусловно неправильные. Все же результаты имеют большой теоретический интерес. Метод погружения в принципе подобен методу капельного электрода (см. § 43). Маленький сухой металлический электрод 1 (рис. 39), соединенный проводником с большим электродом из того же металла 2 через гальванометр, быстро погружают в электролит, в котором уже находится большой электрод 2 (рис. 39). Электролит содержит ионы металла электрода в гидратированной форме (или в виде комплексов) или же окислительно-восстановительную систему. Обратимый потенциал системы металл — ионы металла (соответственно обратимый окислительно-восстановительный потенциал) может быть задан изменением концентрации электролита. При погружении маленького электрода 1 в электролит стрелка гальванометра отклоняется, ток при этом течет от 2 к 1, когда заданный обратимый потенциал $\epsilon > \epsilon_{\text{Б}}$, и от 1 к 2 (направление положительного тока), когда $\epsilon < \epsilon_{\text{Б}}$. При потенциале $\epsilon_{\text{Б}}$ имеет место обращение тока.

Значение потенциала $\epsilon_{\text{Б}}$, данное еще Биллитером¹⁸⁰

$$\epsilon_{\text{h, Б}} = 0,475 \text{ в}$$

не зависит от природы металла (серебро, платина, ртуть). Более поздние измерения с улучшенной техникой Патрика и Литтлера¹⁸¹ и Оля и Штрелова^{160, 161} на золоте, платине, серебре, ртути, меди

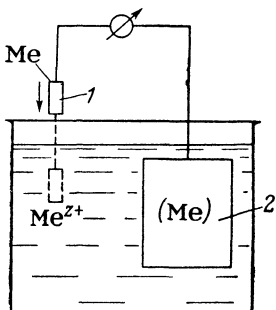


Рис. 39. Схема, поясняющая способ определения потенциалов Биллитера $\epsilon_{\text{Б}}$ с помощью погружаемого электрода.

и висмуте подтвердили и это значение, и то, что оно не зависит от природы металла.

При работе по методу Бенневица с сотрудниками¹⁸², предложившими путем соскабливания металла в электролите постоянно создавать свежую поверхность, обращение тока происходит примерно при потенциале ϵ_B . Точно так же к ϵ_B приводят опыты Биллитера при образовании свежей поверхности путем растяжения¹⁸⁰.

Оль и Штрелов¹⁶⁰ установили, что значение потенциала Биллитера $\epsilon_B = +0,475$ в не зависит от добавления сильнодействующих поверхностно-активных веществ, оказывающих большое влияние на потенциал Липпмана. Для величины ϵ_B на ртути никакого значения не имело то обстоятельство, что требуемая для установления потенциала активность ионов ртути задавалась добавлением в качестве комплексообразователя то тиомочевины, то триэтанолamina, или же потенциал задавался системой хинон — гидрохинон.

Особенно поразительным является то, что на ртути может быть измерен как потенциал Биллитера, так и потенциал Липпмана, хотя капельный электрод ($\epsilon_{Д}$) в принципе также является погружным электродом. Оль и Штрелов^{160, 161} усматривают принципиальное различие в том, что для определения потенциала Биллитера ϵ_B необходим обратимый электрод с достаточно большой плотностью тока обмена, в то время как для установления потенциала Липпмана не требуется протекания никакой электродной реакции. Плотность тока обмена в последнем случае должна быть предельно малой (сравни § 43, б).

б) Теоретическое истолкование

Экспериментально установленная независимость потенциала Биллитера ϵ_B от природы металла означает, что абсолютный скачок потенциала $\Delta\phi$ на границе раздела металл — электролит в случае потенциала Биллитера меняется таким же образом, как и химический потенциал μ_e электронов в металле. Величину μ_e можно рассматривать как идентичную потенциалу Ферми. Отсюда вытекает

$$\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2 = \phi_1 - \phi_2 = \Delta\phi_{1,2} = -F(\mu_{e1} - \mu_{e2}) \quad (1.126)$$

Схема на рис. 40 поясняет эти соотношения.

Для объяснения потенциала Биллитера принимают^{160, 161}, что в первый момент после соприкосновения поверхности металла с электролитом еще никакое взаимодействие не происходит, так что скачок потенциала со стороны электролита равен еще нулю

и разность потенциалов $\Delta\varphi$ (рис. 40) обусловлена только дипольным двойным слоем в металле *. В частности, еще не успел образоваться дипольный двойной слой за счет адсорбированных молекул воды **. Рис. 41 поясняет это в схематическом виде.

После образования дипольного двойного слоя посредством ориентации молекул воды вследствие их адсорбции на поверхности металла *** потенциал электрода должен был бы снизиться до значения $\varepsilon_{\text{Д}}$ (рис. 41 б). Поскольку, однако, в условиях опыта

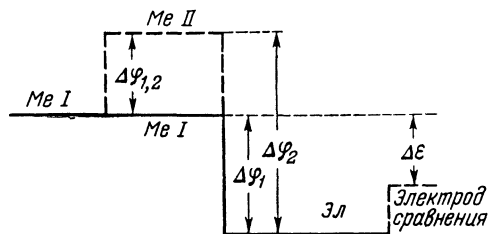


Рис. 40. Схематическое изображение скачка потенциала на границе металл — электролит для двух различных металлов Me (I) и Me (II) при постоянном значении потенциала $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{Б}}$ металла по отношению к электроду сравнения.

(рис. 41в). Этот ионный двойной слой может быть образован также за счет некоторого тока, протекающего во внешней цепи с сопротивлением R_a . Однако, если сопротивление реакции перехода $R_{\text{П}} \ll R_a$, что может иметь место ****, этот внешний ток будет пренебрежимо малым. В этом случае протекание процессов образования двойного слоя нельзя было бы наблюдать.

При таком подходе потенциал Биллитера $\varepsilon_{\text{Б}}$ должен был бы быть потенциалом незаряженного электрода при отсутствии адсорбционного дипольного двойного слоя (воды), так что всю абсолютную разность потенциалов $\Delta\varphi_1$ или $\Delta\varphi_2$ (рис. 40) следовало бы приписать дипольному слою на поверхности металла. Эта разность потенциалов, конечно, должна была бы меняться в зависимости

* Центр тяжести зарядов атомных ядер вблизи поверхности электрода отклонен от центра тяжести электронов; электронейтральность при этом сохраняется.

** См. возражение Фрумкина¹⁵¹.

*** Адсорбцию можно рассматривать как гидратацию ионов металла, принадлежащих поверхности металла, со стороны электролита.

**** Внешнее сопротивление складывается из сопротивления электролита, сопротивления проводника и сопротивления реакции перехода на большом электроде.

при измерении потенциалов Биллитера потенциал задается избытком разряжающихся ионов или электронов, сдвиг потенциала до $\varepsilon_{\text{н.з.}}$ невозможен. Наоборот, наряду с образованием слоя диполей воды через границу раздела фаз переходят ионы металла или электроны и возникает соответствующий ионный двойной слой, так что сохраняется заданный термодинамический потенциал

от природы металла, как показывает рис. 40, но при этом потенциал Биллитера ϵ_B должен был бы остаться постоянным.

Разность $\epsilon_{\text{Л}} - \epsilon_B$ была бы равна скачку потенциала в дипольном двойном слое воды. Эта разность для жидкого металла имеет свою величину, поскольку энергии связи атомов поверхности отвечают различным удельным энергиям гидратации металлов. Из этого вытекает, что потенциал Липпмана $\epsilon_{\text{Л}}$ в отличие от потенциала Биллитера ϵ_B для каждого металла имеет свое особое значение (см. табл. 4).

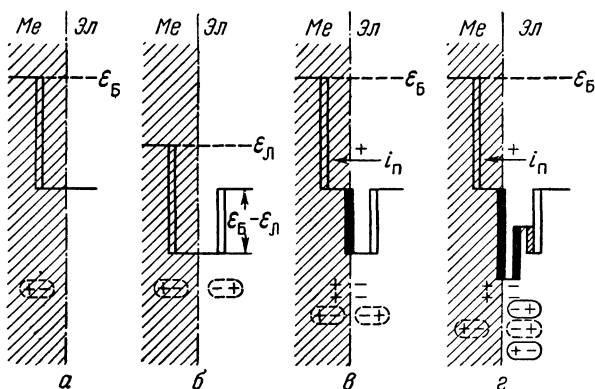


Рис. 41. Схематическое изображение строения двойного слоя при потенциале Биллитера ϵ_B :

а — начальное незаряженное состояние; б — установление потенциала Липпмана $\epsilon_{\text{Л}}$ после образования слоя диполей воды при $i_{\text{П}}=0$; в — после образования слоя диполей воды и возвращения потенциала к прежнему значению в результате возникновения ионного двойного слоя ($i_{\text{П}}$ достаточно велик); г — дальнейшие осложнения в результате адсорбции ионов (анионов) и диполей.

Отсюда также вытекает, что последующая адсорбция поверхностно-активных веществ не оказывает никакого влияния на потенциал ϵ_B , если вначале на поверхности не было адсорбированных веществ, как это и наблюдали Оль и Штрелов¹⁶⁰ (рис. 41г). Точно так же не имеет значения природа комплексообразователя, если только сопротивление реакции перехода $R_{\text{П}}$ остается достаточно малым.

Все же при таком истолковании остается некоторая трудность. Внешний ток, меняющий свое направление при потенциале Биллитера, должен приводить к возникновению ионного двойного слоя прежде, чем начнет образовываться дипольный слой воды. Но внешний ток начнет протекать только тогда, когда сопротивление реакции перехода $R_{\text{П}}$ еще до образования дипольного двойного

слоя воды будет *достаточно велико*. Выполнение этого условия до сих пор еще не было экспериментально подтверждено. Поскольку сопротивление реакции перехода сильно зависит от строения всего двойного слоя,

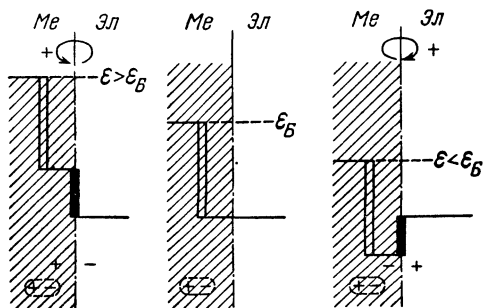


Рис. 42. Схема, поясняющая обращение тока во внешней цепи при измерении потенциала Биллитера. Строение ионного двойного слоя до образования слоя диполей воды (ср. рис. 41).

и материалом § 43 не может иметь места равенство $\Delta\phi = 0$. Согласно этому представлению, только дипольный слой воды или других адсорбированных веществ может быть скомпенсирован ионным двойным слоем. Однако дипольный слой металла остается и должен был бы быть равным при потенциале Биллитера абсолютному скачку потенциала.

§ 45. Абсолютный потенциал

а) Принципы вычисления

Как уже было отмечено (§ 2), о величине отдельного скачка гальвани-потенциала на границе раздела фаз $\Delta\phi$ нам ничего не известно, поскольку до сих пор, несмотря на многочисленные попытки, еще не удалось надежно и однозначно измерить эту величину. И при потенциале Липпмана — потенциале незаряженного электрода $\epsilon_{н.в.}$ (§ 43), и при потенциале Биллитера (§ 44) абсолютный потенциал не равен нулю ($\Delta\phi \neq 0$). Поэтому сначала нужно выбрать те величины, с помощью которых можно было бы провести вычисление абсолютного скачка гальвани-потенциала $\Delta\phi$ на границе раздела фаз.

Гуггенгейм^{8, 16, 183*} вообще оспаривал как лишнее смысла представление о существовании отдельного скачка потенциала на границе раздела фаз, поскольку термодинамическими методами

* См. также 185.

подобное явление в высшей степени спорно. Рис. 42 поясняет явление обращения тока при таком условии. С началом образования дипольного двойного слоя сопротивление реакции перехода должно было бы очень сильно упасть.

В конечном состоянии электрод при ϵ_B не является незаряженным электродом, как следует из рис. 41. В соответствии с данным истолкованием

невозможно разделить термодинамический электрохимический потенциал (§ 13) $\Delta\eta = \Delta\mu + zF\Delta\phi$, влияющий на скорость электрохимической реакции, на чисто «химическую» ($\Delta\mu$) и «электрическую» ($zF\Delta\phi$) части. Однако с точки зрения не термодинамических, а атомистических представлений такое разделение оказывается рациональным, на что указывали Ланге¹⁸⁴ и особенно (уже позднее) Штрелов¹⁸⁵.

Электростатическую разность потенциалов $\Delta\phi$ можно определить как энергию, которую нужно приложить для перемещения единичного заряда из середины одной фазы в середину другой. При этом единичный заряд должен обладать такими свойствами, чтобы на него воздействовали только электростатические (силы кулоновского притяжения), но ни в коем случае не «химические» силы. Эти химические силы и энергия в конечном итоге также имеют электрическую природу, как, например, ван-дер-ваальсовы силы, обменная энергия, а также энергия решетки ионного кристалла, но тем не менее должны быть причислены к «химической энергии». Электрический потенциал (гальвани-потенциал) ϕ некоторой фазы должен быть усредненным значением переменной на атомных расстояниях величины потенциала. В макроскопической области в глубине фазы ϕ является постоянной величиной.

По аналогии с этим разделение, например, средних коэффициентов активности γ_{\pm} на коэффициенты активностей отдельных ионов γ_+ и γ_- с термодинамической точки зрения невозможно. Однако γ_+ и γ_- , а уже из них и γ_{\pm} , могут быть вычислены с помощью основанной на атомистических представлениях теории Дебая — Хюккеля. В рассматриваемом случае также может быть сделано подобное разделение на электростатические и «химические» силы, и такой подход можно считать общепризнанным.

Ниже будут изложены принципиальные возможности вычисления равновесного скачка потенциала $\Delta\phi$, исходя из атомистических позиций*. Сделаем предположение, что только один вид ионов (или электроны) необходим для установления равновесного потенциала. Это условие означает, что в обеих граничащих друг с другом фазах имеются ионы этого вида и что только эти ионы (электроны) способны проникать через границу раздела фаз. При равновесии электрохимический потенциал η ионов данного вида в обеих фазах одинаков, следовательно

$$\Delta\eta = 0 = \Delta\mu + zF\Delta\phi \quad (1.127)$$

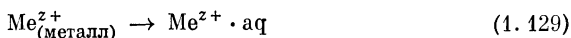
Скачок гальвани-потенциала $\Delta\phi = \phi_{\text{Ме}} - \phi_{\text{Эл}}$, т. е. абсолютный потенциал, находят из уравнения (1.127)

$$\Delta\phi = -\frac{\Delta\mu}{zF} = +\frac{\mu_{\text{Эл}} - \mu_{\text{Ме}}}{zF} \quad (1.128)$$

* См. подробно у Штрелова¹⁸⁵.

Для вычисления $\Delta\phi$, следовательно, необходимо определить $\Delta\mu = \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{Эл}}$ потенциал определяющего иона в обеих фазах.

Для этого можно рассмотреть процесс, представленный на рис. 43. Изменение химического потенциала μ ионов Me^{z+} на электроде *металл/ионы металла* при протекании реакции



можно представить в виде двух членов — энтальпии реакции ΔH и энтропии реакции ΔS , так что

$$\mu_{\text{Эл}} - \mu_{\text{Me}} = \Delta H - T \Delta S \quad (1.130)$$

Согласно § 12, $T \Delta S$ (отрицательная теплота Пельтье) есть количество тепла, потребляемое при анодном растворении металла при равновесном потенциале ϵ_0 . Эту величину можно экспериментально определить без каких-либо принципиальных трудностей*. Поэтому нужно вычислить только изменение энтальпии $\Delta H = H_{\text{Эл}} - H_{\text{Me}}$ в анодном процессе (рис. 43).

В мысленном эксперименте металл должен быть переведен в вакуум с затратой теплоты сублимации L , затем атомы металла должны быть ионизированы (теплота ионизации I), освобожденное при этом количество электронов z возвращено в металл (с выделением «химической» энергии $zH_e = z(\Phi - \chi_{\text{Me}}F)$) и ионы металла Me^{z+} переведены из вакуума в электролит с освобождением теплоты гидратации H_{Me^+} . Отсюда изменение энтальпии

$$\Delta H = L + I - zH_e - H_{\text{Me}^+} = L + I - z(\Phi - \chi_{\text{Me}}F) - H_{\text{Me}^+} \quad (1.131)$$

«Электрическую» энергию, проявляющуюся при переходе ионов и электронов в вакуум или обратно, можно не учитывать, поскольку в данном случае нужно рассматривать только «химическую» энергию. Поэтому из работы выхода электронов Φ следует вычесть электростатическую энергию $\chi_{\text{Me}}F$, связанную с наличием поверхностного потенциала металла χ_{Me} . Чисто химическая энергия выхода электрона будет равна

$$H_e = \Phi - \chi_{\text{Me}}F \quad (1.132)$$

Из уравнений (1.128), (1.130) и (1.131) для абсолютного потенциала на границе металл — электролит вытекает

$$\Delta\phi = \phi_{\text{Me}} - \phi_{\text{Эл}} = \frac{L + I - z\Phi - H_{\text{Me}^+}}{zF} + \chi_{\text{Me}} - \frac{T \Delta S}{zF} \quad (1.133)$$

* Это определение может быть проведено обратимо при равновесном потенциале, но результат также должен быть исправлен на величину перенапряжения $zF\eta$ [сравни уравнения (2.9) и (2.35)].

где H_{Me^+} — теплота гидратации; Φ — работа выхода электронов; I — теплота ионизации атомов металла; L — теплота сублимации металла; χ_{Me} — поверхностный потенциал металла; $-T \Delta S = -T (S_{\text{Эл}} - S_{\text{Me}})$ — теплота Пельтье.

Величину абсолютного потенциала $\Delta\phi = \phi_{\text{Me}} - \phi_{\text{Эл}}$ окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция $S_{\text{в}} \rightarrow S_{\text{о}} + e^-$, вычисляют точно так же, как и в случае электрода металл — ионы металла. Для окислительно-восстановительного электрода действительны уравнения (1. 128) с $z = -1$ (электрон) и (1. 130) $\Delta\mu = \Delta H - T \Delta S$, причем $\Delta\mu$ является свободной энтальпией реакции анодного превращения* $S_{\text{в}} \rightarrow S_{\text{о}} + e^-$.

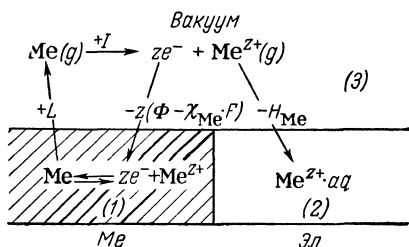


Рис. 43. Вычисление энтальпии ΔH химической реакции Me^{z+} (металл) + $aq \rightarrow \text{Me}^{z+} \cdot aq$ на электроде металл — ионы металла.

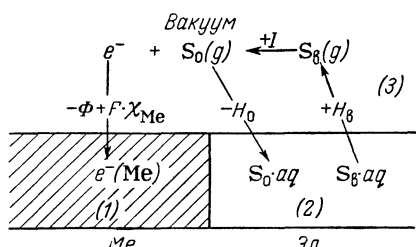


Рис. 44. Вычисление энтальпии ΔH химической реакции $S_{\text{в}} \cdot aq \rightarrow S_{\text{о}} \cdot aq + e^-$ (металл).

Рис. 44 показывает путь реакции при вычислении ΔH . Восстановленное вещество $S_{\text{в}}$ должно быть дегидратировано с затратой теплоты гидратации $H_{\text{в}}$ и переведено в вакуум, где при затрате теплоты ионизации I от $S_{\text{в}}$ отщепляется электрон, который переходит в металл с выделением химической энергии $\Phi - F\chi_{\text{Me}} = H_{\text{е}}$. Вещество $S_{\text{о}}$ возвращается в раствор и гидратируется. Отсюда для всего изменения энтальпии

$$\Delta H = H_{\text{в}} + I - H_{\text{о}} - \Phi + F\chi_{\text{Me}} \quad (1. 134)$$

Опять учитывалась только «химическая» энергия.

Из уравнений (1. 128), (1. 130) и (1. 134) для абсолютного скачка потенциала на границе металл — электролит для окислительно-восстановительного электрода получают следующее выражение:

$$\Delta\phi = \phi_{\text{Me}} - \phi_{\text{Эл}} = \frac{H_{\text{в}} + I - H_{\text{о}} - \Phi}{F} + \chi_{\text{Me}} - \frac{T \Delta S}{F} \quad (1. 135)$$

* $\Delta\mu = \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{Эл}}$ может быть отнесена также к электронам в металле и в электролите (в связанном в $S_{\text{в}}$ виде).

где $H_{\text{в}}$, $H_{\text{о}}$ — теплота гидратации $S_{\text{в}}$, $S_{\text{о}}$; I — теплота ионизации ($S_{\text{в}} \rightarrow S_{\text{о}} + e^-$) в вакууме; Φ — работа выхода электронов; $\chi_{\text{Ме}}$ — поверхностный потенциал металла.

б) Попытки определения

Величины L и I в уравнениях (1. 133) и (1. 135) известны с большой точностью. С достаточной точностью может быть определена и теплота Пельтье $T \Delta S$. Работы выхода электронов Φ известны не с такой точностью и не так надежны, поскольку эти величины сильно зависят от обработки поверхности металла ($\chi_{\text{Ме}}$).

Теплоты гидратации ионов определяются с трудом. Эти величины, т. е. их сумму для катионов и анионов, можно получить с достаточной точностью только для нейтральных веществ. Разделить эту сумму на отдельные величины для катионов и анионов опытным путем до сих пор было невозможно. Теоретические исследования в этом направлении проводились Фаянсом¹⁸⁶, Уэббом¹⁸⁷, Берналом и Фаулером¹⁸⁸, Кляйном и Ланге¹⁸⁹, Илеем и Эвансом¹⁹⁰, Латимером с сотрудниками¹⁹¹, Фервеем¹⁹², Ван Аркелем и Де Бёром¹⁹³, Гэрни¹⁹⁴ и Штреловым¹⁸⁵. Порядок величин теплот гидратации лежит в пределах 100—500 ккал/моль. Ничтожно малая при таких величинах ошибка в разбиении суммы на два слагаемых порядка ± 10 ккал/моль равноценна ошибке в $\pm 0,4$ в, так что именно здесь лежит существенный источник ошибок при вычислении абсолютного потенциала. Точное знание энергий гидратации отдельных ионов устранило бы эту трудность.

О поверхностном потенциале металла $\chi_{\text{Ме}}$ вообще ничего не известно. Это является еще одной причиной, почему до сих пор было невозможно определить абсолютный потенциал. Кроме того, отсутствуют абсолютные значения химического потенциала электронов в металле μ_e .

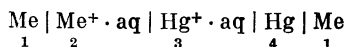
Отдельные попытки вычисления абсолютных потенциалов, предпринятые Гапоном¹⁹⁵ и Багхи¹⁹⁶, не увенчались успехом. Латимер, Питцер и Сланский¹⁹¹, а также Макишима¹⁹⁷ сделали расчеты без учета $\chi_{\text{Ме}}$ и поэтому не пришли к истинным абсолютным значениям. Электроды при потенциалах Липпмана (§ 43) и Биллитера (§ 44), вопреки существовавшим прежде представлениям, не обладают скачком потенциала, равным нулю, как это было разобрано выше.

Правда, согласно Штрелову¹⁸⁵ и Фервею¹⁹⁸, возможно приблизительное вычисление поверхностного потенциала $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ на границе вода — газ. При введении разности вольта — потенци-

алов $\Delta\psi = \psi_{\text{Me}} - \psi_{\text{Эл}} = \Delta\phi - \Delta\chi$, согласно уравнению (1. 1) (§ 3), уравнение (1. 134) переходит в соотношение

$$\chi_{\text{Эл}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta\psi - \frac{L + I - z\Phi - H_{\text{Me}^+} + T \Delta S}{zF} \quad (1. 136)$$

$\Delta\psi = \psi_{1,2}$ было вычислено Кляйном и Ланге¹⁸⁹ для элемента



с напряжением ячейки [уравнение (1. 5)]

$$\varepsilon = \psi_{1,2} + \psi_{2,3} + \psi_{3,4} + \psi_{4,1}$$

При этом $\psi_{2,3}$ было приравнено нулю*, $\psi_{3,4}$ получено измерением вольта — потенциалов и использовано значение $\psi_{4,1}$, определенное как разность опытных значений работы выхода электронов $\Phi_1 - \Phi_2$. Тогда для различных катионов по Штрелову¹⁸⁵ и Фервею¹⁹⁸ получается значение поверхностного потенциала воды около

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -0,45 \varepsilon$$

Знак «минус» означает, что диполи воды обращены положительным концом наружу.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Lange E., Z. Elektrochem., 55, 83 (1951); 56, 104 (1952).
2. Lange E., Handb. Exp. Physik, 12, 2, 263 (1933); Lange E., Nagel K., Z. Elektrochem., 42, 50 (1936).
3. J. Electrochem. Soc., 99, 25e (1952); Lange E., Z. Elektrochem., 56, 104 (1952).
4. Schottky W., Rothe H., Handb. exp. Physik, 13, 2, 145 (1928).
5. Lange E., Miscenko K. P., Z. phys. Chem., 149A, 1 (1930); Lange E., Handb. exp. Physik, 12, 2, 261 (1933).
6. Lange E., Z. Elektrochem., 55, 76 (1951); 56, 94 (1952).
7. Schottky W., Phys. Z., 15, 812 (1914); Schottky W., Rothe H., Handb. exp. Physik, 13, 2, 145, 253, 525 (1928).
8. Grahame D. C., Chem. Rev., 41, 441 (1947).
9. Bowden F. P., Agar J. N., Ann. Rep. Prog. Chem., 35, 90 (1938).
10. Butler J. A. V., Proc. Roy. Soc., 157A, 423 (1936).
11. Долин П. И., Эршлер Б. В., Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, 13, 779 (1940).
12. Gerischer H., Z. Elektrochem., 54, 362 (1950); 55, 98 (1951); 59, 604 (1955).

* Кляйн и Ланге¹⁸⁹ нашли опытным путем, что $\frac{d\Delta\psi}{d\ln c} = \frac{d\Delta\phi}{d\ln c}$. Отсюда, поскольку $\phi = \psi + \chi$ [уравнение (1. 1)], следует $\frac{d\Delta\chi}{d\ln c} = 0$, т. е. независимость поверхностного потенциала от концентрации.

13. Vetter K. J., *Z. phys. Chem.*, **194**, 284 (1950); *Z. Elektrochem.*, **55**, 121 (1951); **59**, 596 (1955).
14. Jahn H., *Z. phys. Chem.*, **18**, 399 (1895).
15. Lange E., *Handb. exp. Physik*, **12**, 2, 327 (1933).
16. Guggenheim E. H., *J. Phys. Chem.*, **33**, 842 (1929).
17. Donnan F. G., Haas A., *Comentary of the Scientific Writings of J. W. Gibbs, v. 1 Thermodynamics*, New Haven, 1936; p. 199; Lange E., *Z. Elektrochem.*, **55**, 76 (1951); Brönsted J. N., *Z. phys. Chem.*, **143**, 301 (1929).
18. Schottky W., Rothe H., *Handb. exp. Physik*, **13**, 2, 18 (1928).
19. Lange E., *Z. Elektrochem.*, **40**, 655 (1934).
20. Mainsworth W. R., Rowley H. J., MacInnes D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1437 (1924).
21. Romann R., Chang W., *Bull. Soc. chim.*, **51**, 932 (1932).
22. Vetter K. J., Otto D., *Z. Elektrochem.*, **60**, 1072 (1956).
23. Латимер В., *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*, Издательство, 1954.
24. Lewis G. N., Keyes F. G., *J. Am. Soc.*, **34**, 119 (1912).
25. Armbruster M. H., Grenshaw J. L., *J. Am. Soc.*, **56**, 2525 (1934).
26. MacInnes D. A., Parker K., *J. Am. Soc.*, **37**, 1445 (1915).
27. Brown A. S., *J. Am. Soc.*, **56**, 646 (1934).
28. Hitchcock D. I., *J. Am. Soc.*, **50**, 2076 (1928); Harned M. S., Ehlers R. W., *J. Am. Soc.*, **54**, 1350 (1932); Roberts E. J., *J. Am. Soc.*, **52**, 3877 (1930); Linhart G. A., *J. Am. Soc.*, **41**, 1175 (1919); Nonhabel G., *Phil. Mag.*, **2**, 1085 (1926); Scatchard G., *J. Am. Soc.*, **47**, 641 (1925); Garmody W. R., *J. Am. Soc.*, **54**, 188 (1932); Prentis S. S., Scatchard G., *Chem. Rev.*, **13**, 139 (1933).
29. Keston A. S., *J. Am. Soc.*, **57**, 1671 (1935); Harned M. S., Keston A. S., Donelson J. G., *J. Am. Soc.*, **58**, 989 (1936); Harned M. S., Donelson J. G., *J. Am. Soc.*, **59**, 1280 (1937).
30. Owen B. B., *J. Am. Soc.*, **57**, 1526 (1935).
31. Young L. E., Randall M., *J. Am. Soc.*, **50**, 989 (1928).
32. Henderson W. E., Szegegan G., *J. Am. Soc.*, **40**, 84 (1918); Harned H. S., Hamer W. J., *J. Am. Soc.*, **57**, 33 (1935); Lamer V. K., Carpenter E. L., *J. Phys. Chem.*, **40**, 287 (1936); Shrawder J., Cowperthwaite J. A., *J. Am. Soc.*, **56**, 2340 (1934).
33. Roberts E. J., Fenwick F., *J. Am. Soc.*, **50**, 2125 (1928); Parks L. R., Beard N. C., *J. Am. Soc.*, **54**, 856 (1932).
34. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **55**, 121 (1951).
35. Lamer V. K., Baker L. E., *J. Am. Soc.*, **44**, 1954 (1922).
36. Granger F. S., Nelson J. M., *J. Am. Soc.*, **43**, 1407 (1921); Luther R., Leubner A., *J. prakt. Chem.*, **85**, 314 (1912); Sorensen S. P. L., Sorensen M., Linderström K., *Ann. chim.*, **16**, 283 (1921); Billmann E., *Ann. chim.*, **15**, 109 (1921).
37. Haber F., Russ R., *Z. phys. Chem.*, **47**, 257 (1904).
38. Billmann E., *Bull. Soc. chim.*, **41**, 213 (1927).
39. Lamer V. K., Parsons T. R., *J. Biol. Chem.*, **57**, 613 (1923).
40. Hovorka F., Dearing W. C., *J. Am. Soc.*, **57**, 446 (1935).
41. Billmann E., Jensen A. L., *Bull. Soc. chim.*, **41**, 151 (1927).
42. Conant J. B., Kahn H. M., Fieser L. F., Kurtz S. S., *J. Am. Soc.*, **44**, 1382 (1922).
43. Clark W. M., *Hyg. Lab., Bull.*, **151**, 11 (1928).
44. Michaelis L., *Chem. Rev.*, **16**, 243 (1935).

45. Clark M., Cohen B., Gibbs H. D., Publ. Health Rep., **40**, 1131 (1925); Clark M., J. Washington Acad. Sci., **10**, 255 (1920).
46. Vetter K. J., Bardeleben J., Z. Elektrochem., **61**, 135 (1957).
47. Michaelis L., Hill E. S., Schubert M. P., Biochem., Z., **255**, 66 (1932); Michaelis L., Chem. Rev., **16**, 243 (1935).
48. Michaelis L., Schubert M. P., Reber R. K., Kerck J. A., Granick S., J. Am. Soc., **60**, 1678 (1938).
- 48a. Stackelberg M., Weber P., Z. Elektrochem., **56**, 806 (1952).
49. MacInnes D. A., The Principles of Electrochemistry, New York, 1939, p. 220.
50. Harned H. S., J. Phys. Chem., **30**, 433 (1926); Taylor P. B., J. Phys. Chem., **31**, 1478 (1927); Guggenheim E. A., Phil. Mag., **22**, 983 (1936).
51. Scatchard G., Bulhner T. F., J. Am. Soc., **53**, 574 (1931); Ferguson A. L., van Lente K., Hitzens R., J. Am. Soc., **54**, 1285 (1932); Szabo Z., Z. phys. Chem., **174A**, 33 (1935).
52. Jahn H., Z. phys. Chem., **33**, 545 (1900).
53. Brown A. S., MacInnes D. A., J. Am. Soc., **57**, 1356 (1935).
54. Shedlowsky T., MacInnes D. A., J. Am. Soc., **59**, 503 (1937).
55. Guggenheim E. A., J. Am. Soc., **52**, 1315 (1930).
56. Henderson P., Z. phys. Chem., **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908); Hermans J. J., Rec. trav. chim., **57**, 1373 (1938); **58**, 99 (1939).
57. Plank M., Ann. Physik, (3), **39**, 161 (1890); **40**, 561 (1890); Fales H. A., Vosburgh W. C., J. Am. Soc., **40**, 1291 (1918); Hermans J. J., Rec. trav. chim., **57**, 1373 (1938).
58. MacInnes D. A., The Principles of Electrochemistry, New York, 1939, p. 461—465.
59. Cumming A. C., Gilerist E., Trans. Faraday Soc., **9**, 174 (1913).
60. MacInnes D. A., Longworth L. G., Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, **4**, 18 (1936); MacInnes D. A., J. Am. Soc., **41**, 1086 (1919); Scatchard G., J. Am. Soc., **47**, 696 (1925); Guggenheim E. A., J. Am. Soc., **52**, 1315 (1930); Plettig V., Ann. Physik, **5**, 735 (1930).
61. Lewis G. N., Brighton T. B., Sebastian R. L., J. Am. Soc., **39**, 2245 (1917).
62. Lamb A. B., Larson A. T., J. Am. Soc., **42**, 229 (1920).
63. MacInnes D. A., Jeh Y. L., J. Am. Soc., **42**, 229 (1920).
64. Scatchard G., J. Am. Soc., **47**, 696 (1925); Scatchard G., Bulhner T. F., J. Am. Soc., **53**, 574 (1936).
65. Roberts E. J., Fenwick F., J. Am. Soc., **49**, 2787 (1927).
66. Lakhani I. V., J. Chem. Soc., **1932**, 179.
67. Bjerrum N., Z. Elektrochem., **17**, 58 (1911).
68. Meyers C. N., Acree S. F., Am. Chem. J., **50**, 396 (1913).
69. Ghosh D. N., J. Indian Chem. Soc., **12**, 15 (1935).
70. Chloupek J. B., Danes V. Z., Danesva B. A., Coll. Czech. Chem. Comm., **5**, 469, 527 (1938).
71. Lewis G. N., Sargent L. W., J. Am. Soc., **31**, 363 (1909); MacInnes D. A., Yeh Y. L., J. Am. Soc., **43**, 2563 (1921); Martin F. D., Newton R. F., J. Phys. Chem., **39**, 485 (1935).
72. Guggenheim E. A., J. Am. Soc., **52**, 1315 (1930); Fales H. A., Vosburgh W. C., J. Am. Soc., **54**, 1285 (1932).
73. Hermans J. J., Rec. trav. chim., **58**, 99 (1939).
74. Donnan F. G., Z. Elektrochem., **17**, 572 (1911); Donnan F. G., Guggenheim E. A., Z. phys. Chem., **162A**, 346 (1932).
75. Bolam T. R., Koll.-chem. Beih., **39**, 140 (1934).

76. Meyer K. H., Sievers J. F., *Helv. chim. acta*, **19**, 649, 665, 987 (1936).
77. Teorell T., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **33**, 282 (1935).
78. Gibbs W., *Collected Works*, v. 1, p. 83.
79. Donnan F. G., *Z. Elektrochem.*, **17**, 572 (1911).
80. Hückel E., *Koll.-Z.*, **36** (Zsigmondy—Festband), 204 (1925).
81. Donnan F. G., Guggenheim E. A., *Z. phys. Chem.*, **162A**, 346 (1932).
82. Helfferich F., *Ionenaustauscher*, Bd. 1, Grundlagen Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1959, S. 130, 336. (Есть русский перевод).
83. Lange E., Schücker J., *Z. Elektrochem.*, **57**, 22 (1953).
84. Myers R. J., Eastes J. W., Urquhart J. D., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1270 (1941); Cosgrove J. D., Strickland J. D. H., *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1845; Duncan J. F., Lister B. A. J., *Disc. Faraday Soc.*, **7**, 104 (1949); Lowen W. K., Stoenner R. W., Argersinger W. J., Davidson A. W., Hume D. N., *J. Am. Soc.*, **23**, 2666 (1951); Boyd G. E., Schubert J., Adamson A. W., *J. Am. Soc.*, **69**, 2828 (1947); Walton H. F., *J. Phys. Chem.*, **47**, 371 (1943); Renold A., *Koll. Beihefte*, **43**, 1 (1936); Kunn R., Myers R. J., *Ion Exchange Resins*, New York, 1951, p. 122, 123; Nachold F. C., *Ion Exchange*, New York, 1949, p. 13, 57, 175; Samuelson O., *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1952.
85. Teorell T., *Proc. Soc. Exp. Biol.*, **33**, 282 (1935).
86. Meyer K. H., Sievers J. F., *Helv. chim. acta*, **19**, 649, 665, 987 (1936); Meyer K. H., Hauptmann H., Sievers J. F., *Helv. chim. acta*, **19**, 948 (1936); Meyer K. H., Bernfeld P., *Helv. chim. acta*, **28**, 962, 972, 980 (1945).
87. Manecke G., Bonhoeffer K. F., *Z. Elektrochem.*, **55**, 475 (1951); Manecke L., *Z. Elektrochem.*, **55**, 672 (1951); *Z. phys. Chem.*, **201**, 193 (1952).
88. Bonhoeffer K. F., Miller L., Schindewolf U., *Z. phys. Chem.*, **198**, 270 (1951); Bonhoeffer K. F., Schindewolf U., *Z. phys. Chem.*, **198**, 281 (1951).
89. Schlögl R., Helfferich F., *Z. Elektrochem.*, **56**, 644 (1952); Schlögl R., *Z. Elektrochem.*, **57**, 195 (1955).
90. Helfferich F., *Z. Elektrochem.*, **56**, 947 (1952).
91. Schmid G., *Z. Elektrochem.*, **54**, 424 (1950); **55**, 229, 295, 684 (1951); **56**, 181 (1952); Schmid G., Schwarz H., *Z. Elektrochem.*, **56**, 35 (1952).
92. Meyer K. H., Sievers J. F., *Helv. chim. acta*, **19**, 649, 665, 987 (1936).
93. Meyer K. H., Mark H., *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Leipzig, 1950, S. 897.
94. Bonhoeffer K. F., Kahlweit M., Strehlow H., *Z. Elektrochem.*, **57**, 614 (1953).
95. Bette A., Toropoff Th., *Z. phys. Chem.*, **88**, 868 (1914); **89**, 597 (1915).
96. Manegold E., Kalauch K., *Koll.-Z.*, **86**, 313 (1939).
97. Manecke G., *Z. phys. Chem.*, **201**, 1 (1952).
98. Manecke G., *Z. phys. Chem.*, **201**, 193 (1952).
99. Manecke G., Boyd G. E., *Z. Elektrochem.*, **57**, 161 (1953).
100. Cremer M., *Z. Biol.*, **47**, 562 (1906).
101. Haber F., Klemensiewicz Z., *Z. phys. Chem.*, **67**, 385 (1909).
102. Kratz L., *Die Glaselektrode und ihre Anwendungen*, D. Steinkopff, 2. Aufl., Frankfurt a. M., 1950.

103. MacInnes D. A., Dole M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **1**, 57 (1929); *J. Gen. Physiol.*, **12**, 805 (1929); *J. Am. Soc.*, **52**, 29 (1930); MacInnes D. A., Belcher D., *J. Am. Soc.*, **53**, 3315 (1931); Dole M., *J. Am. Soc.*, **53**, 4260 (1931); **54**, 2120, 3095 (1932); *J. Phys. Chem.*, **36**, 1570 (1932); Dole M., *Die Glaselektrode Methoden, Anwendung und Theorie*, New York, 1941.
104. Dolan R. F., Scholes S. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 91 (1940).
105. Dole M., *J. Am. Soc.*, **54**, 2120, 3095 (1952); Dole M., Roberts R. M., Holley C. E., *J. Am. Soc.*, **63**, 725 (1941); *Glastechn. Ber.*, **20**, 158 (1942).
106. Hughes W. S., *J. Am. Soc.*, **44**, 2860 (1922).
107. Horovitz K., *Z. Phys.*, **15**, 369 (1923); *Nature*, **127**, 440 (1931); Horovitz K., Zimmerman J., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, **134**, 355 (1925).
108. MacInnes D. A., Dole M., *J. Am. Soc.*, **52**, 29 (1930); Haugaard G., *Kemisk Maanedblad*, **17**, 33 (1936); *Tidsskr. Kjemi, bergves.*, **17**, 87 (1937); *Glastechn. Ber.*, **17**, 104 (1939).
109. Haugaard G., *Compt. rend. Lab. Carlsberg, Ser. chim.*, **22**, 199 (1938); *Glastechn. Ber.*, **16**, 370 (1938); *J. Phys. Chem.*, **45**, 148 (1941).
110. Hughes W. S., *J. Chem. Soc.*, **1928**, 491.
111. Keridge P. M. T., *Biochem. Z.*, **19**, 611 (1925); Elder L. M., *J. Am. Soc.*, **51**, 3266 (1929); MacInnes D. A., Dole M. A., *J. Am. Soc.*, **52**, 29 (1930); Zirkler J., *Z. phys. Chem.*, **155**, 75 (1931); *Z. Phys.*, **77**, 126 (1932); Kahler H., DeEds F., *J. Am. Soc.*, **53**, 2998 (1931); MacInnes D. A., Belcher D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 199 (1933); Haugaard G., *Compt. rend. Lab. Carlsberg*, **20**, № 9, 1 (1934); *Biochem. Z.*, **274**, 231 (1934); Ioschimura H., *J. Biochem.*, **23**, 91 (1936); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 359, 443 (1937); DALLEMAQUE M. J., *Biochem. Z.*, **291**, 159 (1937); Bräuer W., *Diss., Leipzig*, 1940; *Glastechn. Ber.*, **19**, 268 (1941); *Z. Elektrochem.*, **47**, 638 (1941); Kratz L., *Glastechn., Ber.*, **20**, 15 (1942).
112. Horovitz K., *Z. Phys.*, **15**, 369 (1923); *Z. phys. Chem.*, **115**, 424 (1925); *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, **134**, 335 (1925); Horovitz K., Zimmerman J., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, **134**, 335 (1925); Schiller H., *Ann. Physik*, **74**, 105 (1924).
113. Trümpler G., *Z. Elektrochem.*, **30**, 103 (1924).
114. Lengyell B., Vincze J., *Glastechn. Ber.*, **18**, 273 (1940).
115. Buchböck G., *Z. phys. Chem.*, **156**, 232 (1931).
116. Marshall C. E., Bergmann W., *J. Am. Soc.*, **63**, 1911 (1941); *J. Phys. Chem.*, **46**, 52 (1942); Marshall C. E., Krinbill C. A., *J. Am. Soc.*, **64**, 1814 (1942); *J. Phys. Chem.*, **46**, 1077 (1942); Marshall C. E., *J. Phys. Chem.*, **48**, 67 (1944); Marshall C. E., Ayers A. D., *J. Am. Soc.*, **70**, 1297 (1948).
117. Wyllie M. R. J., Patnode H. W., *J. Phys. Coll. Chem.*, **54**, 204 (1950).
118. Manecke G., *Z. Elektrochem.*, **55**, 672 (1951).
119. Schindewolf U., Bonhoeffer K. F., *Z. Elektrochem.*, **57**, 216 (1953).
120. Helmholtz H., *Wied. Ann.*, **7**, 337 (1879); *Monatsber. Preuß. Akad. Wiss., Nov.*, 1881.
121. Gouy G., *J. Phys.*, **9**, 457 (1910); *Compt. rend.*, **149**, 654 (1909); *Ann. phys.*, **7**, 129 (1917).
122. Chapman D. L., *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913); Herzfeld K. F., *Phys. Z.*, **21**, 28 (1920).
123. Debye P., Hückel E., *Phys. Z.*, **24**, 185 (1923).

124. Verwey E. J. W., Overbeck J. Th. G., Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Amsterdam, 1948, p. 24.
125. Grahame D. C., J. Chem. Phys., **21**, 1054 (1953).
126. Freise V., Z. Elektrochem., **56**, 822 (1952).
127. Eigen M., Wicke E., Naturwiss., **38**, 453 (1951); Wicke E., Eigen M., Z. Elektrochem., **56**, 551 (1952); Naturwiss., **39**, 545 (1952); Z. Naturforsch., **8a**, 161 (1953).
128. Stern O., Z. Elektrochem., **30**, 508 (1924).
129. Grahame D. C., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2975 (1949).
130. Grahame D. C., J. Chem. Phys., **18**, 903 (1950).
131. Grahame D. C., Soderberg B. A., J. Chem. Phys., **22**, 449 (1954); Grahame D. C., Proc. CITCE, Bern, 1951, **3**, 330 (1952).
132. Grahame D. C., J. Am. Soc., **76**, 4819 (1954).
133. Ворсина М. А., Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, **18**, 242 (1943).
134. Lippmann G., Pogg. Ann., **149**, 547 (1873).
135. Lippmann G., Ann. chim. phys., **5**, 494 (1875); Ann. chim. phys., **12**, 265 (1877); J. phys. et radium, **2**, 116 (1883).
136. Gouy G., Ann. chim. phys., **29**, 145 (1903); Ann. chim. phys., **8**, 291 (1906); Ann. chim. phys., **9**, 75 (1906).
137. Gouy G., Ann. chim. phys., **6**, 5 (1916).
138. Krüger F., Krumreich H., Z. Elektrochem., **19**, 617 (1913).
139. Koenig F. A., Z. phys. Chem., **154A**, 454 (1931); Z. phys. Chem., **157A**, 96 (1931).
140. Фрумкин А. Н., Erg. exakt. Naturwiss., **7**, 235 (1928).
141. Koenig F. A., Handb. exp. Physik, **12**, 2, 376 (1933).
142. Helmholtz H., Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanst., **1**, 925 (1897); Planck M., Ann. Physik, **44**, 413 (1891).
143. Gibbs J. W., Collected Works, v. 1, p. 336, New York, Longmans, Green and Co., 1928; Thomson J. J., The Application of Dynamics to Physics and Chemistry, London — New York, 1888, p. 191; Warburg E., Wied. Ann., **41**, 1 (1890); Gouy G., Ann. phys., **7**, 129 (1917).
144. Фрумкин А. Н., Z. phys. Chem., **103**, 55 (1923).
145. Фрумкин А. Н., Z. Physik, **35**, 792 (1926).
146. Grahame D. C., Whitney R., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1548 (1942).
147. Николаева Н. В., Фрумкин А. Н., Иофа З. А., ЖФХ, **26**, 1326 (1952).
148. Андреева Е. П., ЖФХ, **29**, 699 (1955).
149. Oel H., Strehlow H., Naturwiss., **39**, 478 (1952).
150. Фрумкин А. Н., Физ. ж., **4**, 239 (1933).
151. Фрумкин А. Н., Z. Elektrochem., **59**, 807 (1955).
152. Grahame D. C., Larsen R. P., Poth M. A., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2978 (1949); Grahame D. C., Coffin E. M., Gummings J. I., Poth M. A., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1207 (1952).
153. Rothmund V., Z. phys. Chem., **15**, 1 (1894); Christiansen C., Ann. Phys., **16**, 382 (1905).
154. Фрумкин А. Н., Городецкая А. В., Z. phys. Chem., **136**, 451 (1928).
155. Фрумкин А. Н., Сервис Ф. Г., J. Phys. Chem., **34**, 74 (1930).
156. Фрумкин А. Н., Coll. Symp. Annual, **7**, 89 (1930); Карпачев С. В., Стромберг А. Г., ЖФХ, **13**, 1831 (1939).
157. Фрумкин А. Н., Городецкая А. В., Z. phys. Chem., **136**, 215 (1928); Муртазаев А., Городецкая А. В., Acta physicochim. URSS, **4**, 75 (1936).

158. Nevesy G., Lorenz R., *Z. phys. Chem.*, **74**, 443 (1910); Lugin H., *Z. phys. Chem.*, **16**, 677 (1895); Vining A., *Ann. chim. phys.*, **9**, 272 (1906).
159. Карпачев С. В., Стромберг А. Г., *Acta physicochim. URSS*, **12**, 523 (1940); Карпачев С. В., Кочергин В., Иордан Е., *ЖФХ*, **22**, 521 (1948).
160. Oel H., Strehlow H., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **1**, 241 (1954).
161. Oel H., Strehlow H., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **4**, 89 (1955).
162. Möller H. G., *Ann. Physik*, **27**, 665 (1908); Möller H. G., *Z. phys. Chem.*, **65**, 226 (1909).
163. Кабанов Б. Н., Фрумкин А. Н., *Z. phys. Chem.*, **165**, 433 (1933); Кабанов Б. Н., Фрумкин А. Н., *Z. phys. Chem.*, **166**, 316 (1933).
164. Фрумкин А. Н., Городецкая А. В., Кабанов Б. Н., Некрасов Н. И., *Физ. ж.*, **1**, 255 (1932).
165. Городецкая А. В., Кабанов Б. Н., *ЖФХ*, **4**, 529 (1933); Городецкая А. В., Кабанов Б. Н., *Физ. ж.*, **5**, 418 (1934); Кабанов Б. Н., Иванищенко Н., *Acta physicochim. URSS*, **6**, 701 (1937).
166. Ворсина М. А., Фрумкин А. Н., *ДАН СССР*, **24**, 918 (1939); Ворсина М. А., Фрумкин А. Н., *Acta physicochim. URSS*, **18**, 341 (1943).
167. Борисова Т. И., Эршлер Б. В., Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **22**, 925 (1948).
168. Борисова Т. И., Эршлер Б. В., *ЖФХ*, **24**, 337 (1950).
169. Азян Э. О., *ДАН СССР*, **100**, 473 (1955).
170. Raschen F., *Wied. Ann.*, **41**, **42**, 177, 186, 801, 899 (1890); **43**, 568 (1891).
171. Erdéy-Gruz T., Szarvas P., *Z. phys. Chem.*, **177**, 277 (1936).
172. Palmaer W., *Z. phys. Chem.*, **59**, 129 (1907).
173. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К., *Acta physicochim. URSS*, **19**, 36 (1944); *ДАН СССР*, **68**, 329 (1949); *ЖФХ*, **26**, 12 (1952); **26**, 1847 (1952).
174. Boskris J. O' M., Parry-Jones R., *Nature (London)*, **171**, 930 (1953).
175. Bowden E. P., Young L., *Research*, **3**, 235 (1950).
176. Pfützeneuther A., Masing G., *Z. Metallkunde*, **42**, 361 (1951).
177. Шлыгин А. И., Фрумкин А. Н., Медведовский В. А., *Acta physicochim. URSS*, **4**, 911 (1936); Фрумкин А. Н., Шлыгин А. И., *Acta physicochim. URSS*, **5**, 819 (1936); Кучинский Е. М., Бурштейн Р. Х., Фрумкин А. Н., *Acta physicochim. URSS*, **12**, 795 (1940).
178. Балашова Н. А., Фрумкин А. Н., *ДАН СССР*, **20**, 449 (1938).
179. Billiter J., *Ann. Physik*, **11**, 902, 937 (1903); *Z. phys. Chem.*, **45**, 307 (1903); **48**, 513, 542 (1904); *Z. Elektrochem.*, **8**, 638 (1902); **12**, 281 (1906); **14**, 624 (1908); **15**, 439 (1909).
180. Billiter J., *Mh. Chem.*, **53/54**, 813 (1929); *Trans. Electrochem. Soc.*, **57**, 351 (1930); Abel E., *Österr. Chem. Ztg.*, **51**, 217 (1950).
181. Patrick W. A., Littler C. L., *J. Phys. Chem.*, **54**, 1016 (1950).
182. Bennewitz K., Schulz J., *Z. phys. Chem.*, **124**, 115 (1926); Bennewitz K., Bigalke I., *Z. phys. Chem.*, **154**, 113 (1931).
183. Guggenheim E. A., *J. Phys. Chem.*, **34**, 1758 (1930).
184. Lange E., *Handb. exp. Phys.*, **12**, (2), 265 (1933).

185. Strehlow H., Z. Elektrochem., **56**, 119 (1952).
186. Fajans K., Naturwiss., **9**, 729 (1921).
187. Webb T., J. Am. Chem. Soc., **48**, 2589 (1926).
188. Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).
189. Klein O., Lange E., Z. Elektrochem., **43**, 570 (1937).
190. Eley D. D., Evans M. G., Trans. Faraday Soc., **34**, 1039 (1938).
191. Latimer W. M., Pitzer K. S., Slansky C. M., J. Chem. Phys., **7**, 108 (1939).
192. Verwey E. J. W., Chem. Weekbl., **37**, 530 (1940); Rec. trav. chim., **61**, 127 (1942).
193. van Arkel A. E., de Boer J. H., Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931.
194. Gurney R. W., Ions in Solution, Cambridge, 1936.
195. Гапон Е. Н., ДАН СССР, **56**, 707 (1947); ЖФХ, **20**, 1209 (1946).
196. Bagchi S. N., J. Indian Chem. Soc., **27**, 195 (1950); Z. Elektrochem., **56**, 116 (1952).
197. Makishima S., Z. Elektrochem., **41**, 697 (1935).
198. Verwey E. J. W., Rec. trav. chim., **61**, 564 (1942).

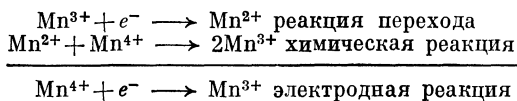
ТЕОРИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

§ 46. Постановка вопроса

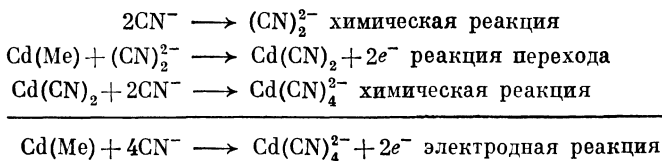
Электродная реакция (см. § 7), сопровождающая протекание тока через электрод и обнаруживаемая посредством химического анализа, складывается в общем случае из целого ряда последовательных ступеней. В этом отношении электрохимические реакции вполне подобны химическим. Только у электродной реакции по крайней мере одна из ступеней представляет собой *реакцию перехода*, состоящую в том, что некоторый носитель заряда (ион или электрон) переходит через ионный двойной слой из одной фазы в другую, преодолевая потенциальный барьер, высота которого зависит от электродного потенциала.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих *ступенчатое протекание электродной реакции*.

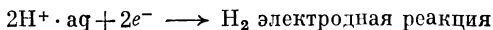
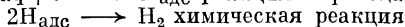
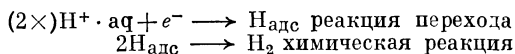
На окислительно-восстановительном электроде $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, который исследован Феттером и Манеке ¹, протекает, казалось бы, очень простая катодная реакция $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. Однако складывается одна из двух ступеней:



Из группы электродов типа металл-ион металла Гершером ² хорошо изучен электрод $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. Анодная реакция на нем при не слишком больших концентрациях цианида протекает так:



На водородном электроде катодная реакция $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ может, по современным воззрениям^{3, 4}, складываться из стадий:



Здесь при однократном протекании реакции рекомбинации реакция перехода должна быть повторена дважды.

Одну из главных задач при изучении кинетики электродных процессов составляет установление действительного ряда ступеней, из которых складывается аналитически определенная электродная реакция. Следующая задача состоит в определении их скорости, которая, согласно закону Фарадея, пропорциональна плотности тока.

Для решения этих двух задач необходимо установить зависимость плотности тока, а значит, и скорости реакции от электродного потенциала, от концентрации участвующих веществ и от других переменных. например от температуры.

В полной аналогии с кинетическими закономерностями химических процессов скорость электродной реакции задается ее самой медленной стадией. Именно наиболее затрудненные стадии и определяют величину и характер полного перенапряжения.

§ 47. Различные виды перенапряжения

Понятие перенапряжения ведет свою историю от Нернста и Каспари⁵. Перенапряжение (см. § 9) равно разности между потенциалом электрода под током ε и равновесным потенциалом ε_0

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad (2.1)$$

При этом предполагается, что потенциал электрода в отсутствие тока есть действительный равновесный потенциал, т. е. что в интересующей нас области потенциалов возможна только одна электродная реакция*. Такое предположение будет неизменно подразумеваться при обсуждении всех общих вопросов, связанных с перенапряжением (см. § 47—85). Рассмотрение одновременного протекания нескольких электродных реакций приводит к необходимости ввести понятие смешанного потенциала (см. § 176).

Перенапряжению приписывается тот же знак, что и току, которому оно отвечает. Появление перенапряжения обязательно связано с каким-то затруднением в протекании электродной реакции. Торможение возможно, например, на стадии прохождения заряженной частицы (иона или электрона) через границу фаз.

* См. также примечание переводчика на стр. 30.

Скорость такой реакции перехода⁶ непосредственно зависит от разности потенциалов в двойном слое. Но наряду с реакцией перехода могут существовать *чисто химические превращения*, константы скорости которых от потенциала не зависят. Кроме того, на электродах типа Me/Me^{z+} в качестве отдельной стадии может проявляться *кристаллизация*. Она сводится к вхождению в кристаллическую решетку ад-атомов, образовавшихся при реакции перехода, или к обратному процессу выхода ад-атомов из решетки*.

К этим трем стадиям электродной реакции добавляются еще *транспортные процессы*, т. е. доставка исходных компонентов реакции из раствора к межфазной границе или, наоборот, удаление продуктов реакции от границы раздела в раствор. Такой перенос происходит за счет диффузии компонента в нужном направлении и сопряжен с возникновением соответствующего градиента его концентрации, или, точнее, активности**.

Соответственно описанным стадиям электродной реакции, Бонгоффер, Герисер и Феттер⁷ предложили различать четыре основных вида перенапряжения.

Когда, кроме реакции перехода, все остальные стадии электродной реакции протекают легко, выявляется в чистом виде *перенапряжение перехода*.

Перенапряжение реакции наблюдается, когда затруднена химическая реакция, константа скорости которой не зависит от потенциала. Такая реакция может протекать гомогенно — в растворе, или гетерогенно — на поверхности.

Диффузионное перенапряжение имеет место, когда наиболее трудной стадией оказывается перенос вещества к поверхности или в раствор.

Наконец, торможение при вхождении ад-атомов в кристаллическую решетку или при обратном выходе их из нее приводит к появлению *перенапряжения кристаллизации*.

Возможны случаи, когда соизмеримо медленными***

* Об ад-атомах см. стр. 138.

** Направленное движение заряженных компонентов происходит не только под действием градиента их активности, но и под действием электрического поля. Поэтому возможность такого движения, в конце концов, всегда определяется градиентом электрхимического потенциала данных частиц. (*Прим. перев.*)

*** Автор часто говорит о «наиболее медленных стадиях» процесса. Это выражение неточно, ибо при стационарном протекании какой угодно реакции фактические скорости протекания всех ее стадий обязательно одинаковы. Однако, поскольку в русской физико-химической литературе подобные выражения тоже распространены, они иногда используются и в переводе. Следует только иметь в виду, что это не более, как условный термин для обозначения наиболее затрудненной стадии, протекание которой требует самых больших необратимых энергетических затрат. (*Прим. перев.*)

оказываются сразу несколько стадий. Тогда и наблюдаемое перенапряжение складывается из нескольких слагаемых.

Сумма перенапряжения диффузии и перенапряжения реакции имеет особое название *концентрационного перенапряжения*. Существуют также понятия *активационного перенапряжения* и *омической поляризации*, но они будут подробно рассмотрены позже.

Сначала рассмотрим теорию каждого из индивидуальных видов перенапряжения.

Центральное место в электрохимической кинетике занимает реакция перехода, так как только от нее непосредственно зависит электродный потенциал. Только через нее влияют на потенциал все остальные величины. Эта мысль должна стать основной при изучении и обсуждении закономерностей электрохимической кинетики.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ПЕРЕХОДА

§ 48. Определение понятий реакции перехода и перенапряжения перехода

Теория перенапряжения начала развиваться с работ Батлера⁸, а также Эрдей-Груза и Фольмера³. Высказав предположение, что при катодном выделении водорода наиболее медленной стадией является $H^+ + e^- \rightarrow H_{ат}$, Эрдей-Груз и Фольмер провели первые теоретические расчеты кинетики такого процесса. (Поэтому предложенный ими механизм возникновения водородного перенапряжения часто называют по имени Фольмера.)

Прежде чем перейти к систематическому изложению теории перенапряжения, следует более подробно рассмотреть физическую сущность самой реакции перехода.

В случае окислительно-восстановительного электрода металл и раствор, как известно, обмениваются электронами. В единицу времени через каждую единицу поверхности раздела какое-то количество электронов переходит из металла в раствор и какое-то — в обратном направлении. Первый поток — это отрицательная, *катодная* составляющая электродной плотности тока (i_-), второй — положительная, *анодная* ее составляющая (i_+). Эти потоки изображены стрелками на рис. 45 (i_0 — *плотность тока обмена*). Длина стрелок сужит мерилом соответствующей плотности тока. Видимый ток, протекающий через границу, определяется алгебраической суммой этих величин

$$i = i_+ + i_- \quad (2.2)$$

Как будет более строго показано в § 49, при положительном сдвиге электродного потенциала анодная составляющая плотно-

сти тока растет, а катодная становится меньше. На рис. 45 эти изменения также отражены.

Если направление процесса анодное, то реакция перехода на окислительно-восстановительном электроде состоит в передаче электрона от восстановителя к инертному металлу и в образовании окисленной формы вещества: $S_B \rightarrow S_O + e^-$. В первой главе мы уже приводили пример такой реакции: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$. При катодном направлении тока идет обратная реакция извлечения электрона окислителем из электродного металла с образованием восстановленной формы: $S_O + e^- \rightarrow S_B$, или, в частности, $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$.

Электродный потенциал при такой реакции непосредственно определяется концентрациями окисленных и восстановленных компонентов, c_O и c_B , и плотностью тока i .

Иногда на фоне общего количества веществ, составляющих электролитическую окислительно-восстановительную систему, концентрация компонентов S_O и S_B , непосредственно присоединяющих или отдающих электроны, бывает очень мала. Их присутствие может даже казаться несущественным, а то и совсем ускользать от внимания, пока не будет выяснена кинетика установления потенциала. В случае чистого перенапряжения перехода эти компоненты даже при протекании тока всегда находятся в равновесии с остальными веществами. Компоненты S_O и S_B могут представлять собой, например, не полностью гидратированное вещество S_j . На водородном электроде роль компонента S_B выполняет адсорбированный водородный атом, роль S_O — гидратированный водородный ион. В любом случае для создания окислительно-восстановительной системы необходимо наличие двух продуктов: S_O и S_B , отличающихся друг от друга на один электрон.

На электродах типа Me/Me^{z+} анодной составляющей электродного тока i_+ соответствует переход ионов через двойной слой с разрывом связей в металле и образованием новых связей в растворе. Аналогичному переходу в обратном направлении соответствует катодный ток i_- (см. рис. 46). Возникновение связей металлического иона с раствором сводится к образованию комплексов

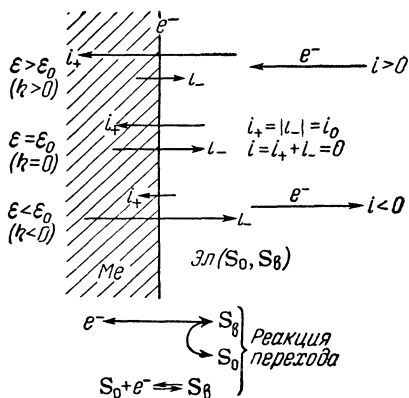


Рис. 45. Обмен зарядов на фазовой границе окислительно-восстановительного электрода.

или к обычной сольватации ионов, которую, впрочем, тоже можно рассматривать как возникновение комплекса с растворителем. Поэтому в электролите всегда должно существовать некоторое вещество S_B , связываясь с которым металлические ионы образуют комплекс S_0 . Это может быть либо комплексообразователь, как $(CN)_2^{2-}$ в примере из § 46, либо ассоциированный растворитель $(H_2O)_x$. Соответственно S_0 представляет собой либо комплекс типа $Cd(CN)_2$, либо

в большей или меньшей степени гидратированный ион $Me^{2+} \cdot aq^*$.

На стороне металлической фазы можно рассмотреть то последнее состояние связи металлического иона S_M , из которого этот ион непосредственно переходит в раствор по реакции $S_M + S_B \rightarrow S_0$ с соответствующей плотностью анодного тока i_+ . При противоположном направлении процесса комплекс S_0 отдает катион Me^{2+} металлу с возникновением того же состояния S_M . Металлический атом в таком, самом последнем или, наоборот, самом первом состоянии связи с металлической решеткой Лоренц⁹ назвал ад-атомом. Состояние S_M , как правило, не является нормаль-

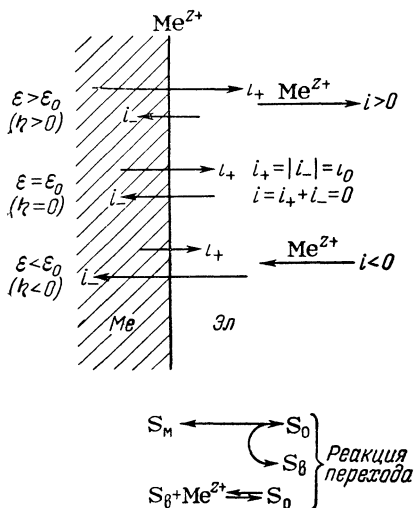


Рис. 46. Обмен зарядов на фазовой границе ионно-металлического электрода.

ным состоянием металлического иона в поверхностном узле законченной кристаллической решетки. Чаще всего это менее стабильное состояние, такое, например, как на уступе растущего слоя решетки или над завершенной кристаллической гранью следующего, в данный момент отсутствующего слоя. О процессах, которые предшествуют образованию ад-атома при анодном направлении тока или следуют за ним при катодном и которые Фольмер¹⁰ рассмотрел в свете представлений Странского¹¹ и Коссея¹² о росте кристаллов, будем говорить в § 76.

* Здесь S_0 в полной аналогии с окислительно-восстановительным электродом можно рассматривать как вещество, которое первоначально возникает при протекании анодного (окислительного) тока (отсюда и индекс о). Вещество же S_B возникает из S_0 под действием катодного, восстанавливающего тока (отсюда индекс в).

Состояние, аналогичное ад-атому на электроде Me/Me^{z+} , можно себе представить и для электрона на окислительно-восстановительном электроде. Правда, благодаря высокой электронной проводимости металла характеристики такого ад-электронного состояния никак не зависят от скорости реакции перехода и не фигурируют в качестве отдельного параметра в уравнениях, связывающих между собой плотность тока и потенциал. Однако на полупроводниках подвод и отвод электронов, участвующих в реакции перехода, может приобретать весьма существенное значение (см. § 49 *в*).

§ 49. Перенапряжение перехода на окислительно-восстановительных электродах

а) Влияние потенциала на энергию активации

Закономерности перенапряжения перехода для окислительно-восстановительных и ионно-металлических электродов весьма сходны. Но существуют и некоторые различия. Поэтому удобнее рассмотреть теорию этих процессов отдельно.

Начнем с простейшего случая *окислительно-восстановительного перехода* $\text{S}_\text{в} \rightleftharpoons \text{S}_\text{о} + e^-$, не осложненного никакими предшествующими или последующими химическими реакциями. Позже, в § 53 будут рассмотрены осложнения, возникающие, когда в окислительно-восстановительной системе последовательно протекает несколько различных реакций перехода.

Причиной торможения реакции перехода, как и других трудно протекающих реакций, является ее относительно высокая энергия активации. Энергии активации анодного и катодного переходов (соответственно E_+ и E_-) не являются постоянными величинами, как в химических реакциях. На них сильно влияет электродный потенциал, и чтобы понять соотношения, существующие между током (скоростью реакции) и потенциалом (перенапряжением перехода), нужно прежде всего знать, как именно влияет потенциал на величины E_+ и E_- .

На рис. 47 показаны кривые потенциальной энергии частиц на пути перехода. Кривая I характеризует потенциальную энергию электрона, переводимого из электролита с окислительно-восстановительной системой $\text{S}_\text{о}/\text{S}_\text{в}$ в незаряженный вакуум. Эта кривая построена так, как если бы вакуум граничил с раствором, заменяя собой металл. Энергия электрона в вакууме, как обычно, принимается за нулевой уровень отсчета энергии.

Полный процесс $\text{S}_\text{в} \rightarrow \text{S}_\text{о} + e^-$ можно разбить на несколько стадий.

Каждая стадия характеризуется соответствующими значениями теплот превращения:



Потенциал вакуума принимается за нуль ($\varphi_{\text{вак}} = 0$). Полная энтальпия электрохимической реакции отщепления электрона от гидратированного восстановителя $S_B \cdot aq$ с образованием гидратированного окислителя $S_O \cdot aq$ и переводом электрона в незаряженный вакуум равна: $H_B - H_O + I + F\varphi_{Эл}$. Иначе говоря,

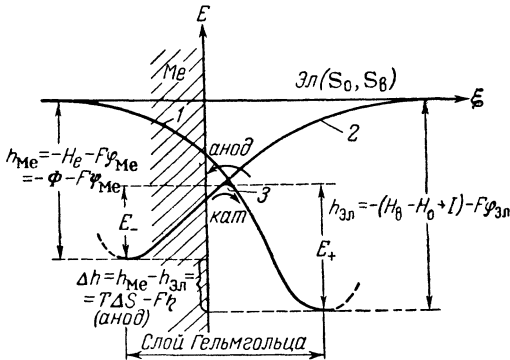


Рис. 47. Кривые изменения потенциальной энергии электрона при протекании реакции перехода на фазовой границе окислительно-восстановительного электрода:

1 — при переходе электрона из электролита в вакуум; 2 — при переходе из вакуума внутрь металла или обратно; 3 — при переходе через двойной электрический слой.

энергетический уровень электрона, присоединенного к $S_O \cdot aq$, по отношению к уровню его энергии в вакууме есть

$$h_{Эл} = -H_B + H_O - I - F\varphi_{Эл} \quad (2.3)$$

Кривая 2 на рис. 47 показывает изменение потенциальной энергии электрона при переводе его из вакуума внутрь металла или обратно. Она соответствует положению, когда вакуум граничит с металлом, заменяя собой раствор. Выражаемые этой кривой изменения энтальпии системы складываются из «химической» части H_e^* и электрической $-F\varphi_{Me}$, так что энергетический

* Под «химической» частью будем понимать изменение энергии системы, которое имело бы место при данном превращении, если бы было исключено действие электростатического поля, существующего в зоне реакции. Полная теплота превращения, напротив, включает в себя это слагаемое.

уровень электрона, связанного с металлом, можно представить в виде

$$h_{Me} = -H_e - F\varphi_{Me} \quad (2.4)$$

Величину H_e можно выразить также через полную «электрохимическую» работу выхода электрона Φ и потенциал Вольта металла ψ_{Me}

$$h_{Me} = -\Phi - F\psi_{Me} = -(\Phi - F\chi_{Me}) - F\varphi_{Me} \quad (2.5)$$

Полную теплоту анодной реакции перехода можно найти, суммируя уравнения (2. 3) и (2. 5):

$$\Delta h = H_{\mathbf{B}} - H_o + I - H_e - F(\varphi_{Me} - \varphi_{эл}) = \Delta H - F(\Delta\varphi_0 + \eta) \quad (2.6)$$

Таким образом, величина Δh тоже складывается из обычной теплоты превращения:

$$\Delta H = H_{\mathbf{B}} - H_o + I - H_e$$

[ср. ур. (1. 131) § 45] и электрической работы

$$-F \Delta\varphi = -F(\Delta\varphi_0 + \eta)$$

где $\Delta\varphi_0$ — абсолютная разность потенциалов при равновесии; η — перенапряжение.

Принимая во внимание уравнения (1. 11) или (1. 9), можно записать соотношение

$$F \Delta\varphi_0 = \mu_{Me} - \mu_{эл} = \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.7)$$

откуда

$$\Delta H - F \Delta\varphi_0 = T \Delta S \quad (2.8)$$

Соответственно полная теплота превращения анодной реакции перехода, фигурирующая в уравнении (2. 6), оказывается равной

$$\Delta h = T \Delta S - F\eta \quad (2.9)$$

При равновесном потенциале $\epsilon = \epsilon_0$ полная теплота превращения оказывается, таким образом, равной обратимой теплоте Пельтье:

$$W = -T \cdot \Delta S \quad (\text{см. § 12})$$

По данным опыта, она может колебаться в пределах ± 10 ккал/моль или $\pm 0,4$ эв. Расстояние между начальным и конечным положением электрона, участвующего в реакции перехода, таково, что кривые 1 и 2 должны пересекаться примерно так,

как это показано на рис. 47. Поэтому для проникновения электрона через двойной слой совсем не нужна полная работа выхода его в вакуум. Переход происходит приблизительно по кривой 3. Соответственно определяются при данном потенциале и необходимые значения энергии активации E_+ или E_- , показанные на рисунке.

Анодный переход электрона из раствора в металл происходит тем быстрее, чем положительнее металл заряжен по отношению к раствору. Сдвиг потенциала в отрицательную сторону тормозит процесс. На скорость катодной реакции потенциал воздействует диаметрально противоположно. Это влияние изменений потенциала на скорость реакции связано с изменением энергии активации E_+ и E_- .

Торможение реакции перехода должно иметь место при проникновении заряда через плотную часть двойного слоя (см. § 40). Значит и на энергию активации могут влиять изменения потенциала только на этом участке. На рис. 48 пунктирная кривая аналогична суммарной кривой рис. 47. Она характеризует энергию электрона в случае, когда разность потенциалов в слое Гельмгольца равна нулю.

При появлении в этом слое разности потенциалов $\Delta\varphi_{\Gamma}$ на кривую 1 накладывается изображенная штрих-пунктиром кривая (2) изменения электрической энергии^{13, 14}. В нашем примере величина $\Delta\varphi_{\Gamma} = \varphi_{\text{Ме}} - \varphi_{\text{Эл}}$ имеет положительный знак. Если ввести переменную величину $\varphi(\xi)$, которая в пределах слоя Гельмгольца изменяется от 0 до φ_{Γ} , то изменение электростатической компоненты энергии электрона,двигающегося через двойной слой, можно охарактеризовать величиной: $zF\Delta\varphi(\xi) = -F\Delta\varphi(\xi)$. Полная энергия активации анодного перехода при наложении потенциала $\Delta\varphi_{\Gamma}$ понизится, как видно из рисунка, на $aF\Delta\varphi_{\Gamma}$. Энергия активации катодного перехода, напротив,

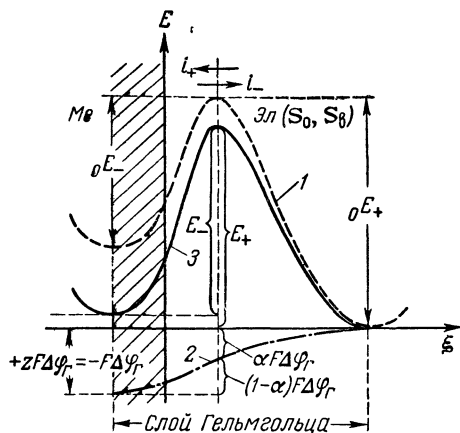


Рис. 48. Влияние разности потенциалов в слое Гельмгольца ($\Delta\varphi_{\Gamma}$) на энергию активации анодного (E_+) и катодного (E_-) переходов:

1 — потенциальная кривая при $\Delta\varphi_{\Gamma} = 0$; 2 — кривая изменения энергии частицы в электрическом поле двойного слоя; 3 — потенциальная кривая при $\Delta\varphi_{\Gamma} > 0$.

повысится на $(1 - \alpha) F \Delta \varphi_{\Gamma}$. Исходя из этой приближенной модели *, можно записать:

$$\begin{aligned} E_+ &= {}_0E_+ - \alpha F \Delta \varphi_{\Gamma} \\ E_- &= {}_0E_- + (1 - \alpha) F \Delta \varphi_{\Gamma} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Уравнение, идентичное (2.10), можно получить и с использованием обычной величины электродного потенциала, например, в водородной шкале. Такой потенциал можно представить в виде суммы: $\varepsilon = \Delta \varphi + \varepsilon^*$, где ε^* в той же шкале потенциалов выражает потенциал данного электрода, соответствующий нулевой разности потенциалов на границе металл — раствор, т. е. абсолютный нулевой потенциал. При этом необходимо учитывать, что полная разность потенциалов между металлом и раствором $\Delta \varphi$, кроме потенциала плотной части двойного слоя $\Delta \varphi_{\Gamma}$, включает еще потенциал диффузной его части ζ , так что $\Delta \varphi = \Delta \varphi_{\Gamma} + \zeta$, а интересующая нас величина $\Delta \varphi_{\Gamma} = \varepsilon - \xi - \varepsilon^*$. Соответственно из уравнения (2.10) следует **

$$\begin{aligned} E_+ &= {}_hE_+ - \alpha F (\varepsilon_h - \zeta) \\ E_- &= {}_hE_- + (1 - \alpha) F (\varepsilon_h - \zeta) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Величины ${}_hE_+$ и ${}_hE_-$ в этом уравнении суть частные значения энергий активации E_+ и E_- , когда $\varepsilon_h - \zeta = 0$. Понятно поэтому, что они должны зависеть от выбранной шкалы потенциалов. Множитель α , введенный Эрдей-Грузом и Фольмером ³, имеет величину, заключенную в интервале от 0 до 1, и называется коэффициентом перехода ^{15***}. Опыт показывает, что от потенциала этот множитель в довольно широком интервале не зависит.

*б) Перенапряжение перехода без учета ζ -потенциала
(при избытке постороннего электролита)*

Нас, в конечном итоге, интересует, как зависит от потенциала полный (внешний) электродный ток. Но он, согласно уравнению (2.2), представляет сумму двух слагаемых: i_+ и i_- , и чтобы

* В этой упрощенной геометрической модели приближенными являются допущения, что положение вершины потенциального барьера и функция $f(\xi)$ в уравнении $\varphi(\xi) = f(\xi) \Delta \varphi_{\Gamma}$ не зависят от потенциала $\Delta \varphi_{\Gamma}$.

** Величина ε_h есть потенциал электрода в выбранной шкале потенциалов, в данном случае водородной. (Прим. перев.)

*** В литературе пользуются термином коэффициент переноса. (Прим. перев.)

В неявном виде коэффициент перехода был введен уже в работах Батлера ⁸.

вывести нужную нам зависимость, необходимо прежде всего уделить внимание изучению этих двух величин.

Анодной составляющей электродного тока соответствует реакция перехода: $S_B \rightleftharpoons S_0 + e^-(Me)$. Преодолевая потенциальный барьер $E_+ = \hbar E_+ - \alpha F (\epsilon_h - \zeta)$, электрон переходит от восстановителя S_B к электродному металлу. При этом образуется окисленное вещество S_0 . Скорость перехода, а значит и ток i_+ должны быть пропорциональны концентрации компонента S_B непосредственно у поверхности металла (c_B) и экспоненциальному множителю Больцмана: $e^{-E/RT}$, в который входит энергия активации E_+ . При условии, что ζ -потенциал может быть принят равным нулю, анодная составляющая электродного тока равна:

$$i_+ = k'_+ \cdot c_B \cdot e^{-\frac{E_+}{RT}} = k'_+ \cdot c_B \cdot e^{-\frac{\hbar E_+}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \epsilon_h} = k_+ \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \epsilon} \quad (2.12a)$$

В этом уравнении концентрация не зависит от потенциала, поскольку, согласно принятому нами условию, потенциал диффузной части двойного слоя равен нулю [ср. ур. (2.18)]. Коэффициент k_+ включает в себя величину энергии активации при потенциале, равном потенциалу электрода сравнения $k_+ = k'_+ \cdot e^{-\hbar E_+/RT}$, и потому зависит от выбора этого электрода. В свою очередь множитель k'_+ включает некоторую величину, характеризующую способность металла присоединять электрон. Эта способность, ввиду высокой электронной проводимости металла, не зависит от потенциала или плотности тока и является характеристической константой металла. Природа константы становится более понятной при квантовомеханическом рассмотрении процесса, которое будет проведено в § 49. Там же будет показано, что способность к присоединению электрона перестает быть неизменной величиной, когда металл окислительно-восстановительного электрода заменяется полупроводником.

Катодная составляющая электродного тока соответствует протеканию реакции перехода в направлении, обратном рассмотренному $S_0 + e^-(Me) \rightarrow S_B$. В этом случае с затратой энергии активации $E_- = \hbar E_- + (1 - \alpha) F \epsilon_h$ электрон переходит от металла к окисленному веществу S_0 , концентрация которого равна c_0 . Продуктом реакции оказывается вещество S_B . Скорость процесса, аналогично предыдущему случаю, пропорциональна концентрации c_0 и способности металла отдавать электрон. Последняя пропорциональна концентрации электронов у поверхности и для металла может считаться величиной постоянной (см. § 49 г). Если потенциал диффузной части двойного электрического слоя равен

нулю или постоянен, то катодная составляющая электродного тока выражается уравнением:

$$i_- = -k'_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{E_-}{RT}} = -k'_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{hE_-}{RT}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \varepsilon_h} =$$

$$= -k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \varepsilon} \quad (2.126)$$

Совмещая уравнения (2.12а) и (2.12б), найдем полный электродный ток:

$$i = k_+ \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \varepsilon} \quad (2.13)$$

Впервые это уравнение для чистого перенапряжения перехода в присутствии большого избытка постороннего электролита * было выведено Эрдей-Грузом и Фольмером³ для частного случая водородного электрода ($c_B = [H]$ и $c_0 = [H^+]$). Эйринг, Глесстон и Лейдлер¹³ отметили, что оно должно быть справедливо для любого окислительно-восстановительного электрода, и затем Феттер^{7, 16} использовал его при общем анализе поляризационных кривых этой группы электродов. Гориути и Поляни¹⁷ подтвердили уравнение (2.13) с точки зрения квантовой теории, Герни¹⁸, а позже Фаулер¹⁹ подошли к квантовомеханическим позиций к объяснению сущности коэффициента перехода α .

Уравнению (2.13) можно придать несколько иную форму, если учесть, что при равновесном потенциале плотности анодной и катодной составляющих электродного тока становятся равными *плотности тока обмена*:

$$i_0 = k_+ \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon_0} = k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2.14)$$

С помощью этого равенства оба слагаемых в уравнении (2.13) можно выразить через i_0 и $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$. Тогда

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta} \right) \quad (2.15)$$

Это соотношение справедливо, если c_0 и c_B не зависят от плотности тока или потенциала, и оно соответствует чистому перенапряжению перехода.

Связь между электродной плотностью тока и перенапряжением задается, таким образом, двумя величинами: плотностью тока

* При большом избытке постороннего электролита ζ -потенциал весьма мал, как об этом подробно говорилось выше.

обмена i_0 и коэффициентом перехода α . Если по оси абсцисс откладывать значения перенапряжения η , а по оси ординат — плотность тока i , то в точке $\eta = 0$ наклон кривой оказывается прямо пропорционален i_0 . Если же по оси ординат вместо i_0 откладывать i/i_0 , то в области малых перенапряжений ($\eta = \pm 10$ мв) все кривые, независимо от величины α , практически сливаются в одну. Дальнейший ход кривых $i/i_0 = f(\eta)$ уже существенно зависит от α . При $\alpha = 0,5$ катодная и анодная ветви симметричны, при отклонении от этого значения симметричность нарушается. Поэтому коэффициент α можно назвать также *фактором симметрии* в действии потенциала на анодный и катодный процесс.

При больших анодных и катодных перенапряжениях, когда $\eta_{\text{п}} \gg RT/F$, можно (в зависимости от знака) пренебречь либо первым, либо вторым слагаемым в уравнении (2. 15). Тогда для анодного тока:

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta}$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (2. 16a)$$

$$(\eta = a + b \lg i)$$

Для катодного тока:

$$i = i_0 e^{-\frac{(1-\alpha) E}{RT} \eta}$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha) F} \cdot \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha) F} \ln |i| \quad (2. 16b)$$

$$\eta = a + b \lg |i|$$

Линейная зависимость логарифма тока от перенапряжения, наблюдаемая при больших отклонениях от равновесного потенциала, может при соответствующих значениях α служить признаком перенапряжения перехода. Уравнения типа $\eta = a + b \lg i$ называют *уравнениями Тафеля* *. Им соответствуют *тафелевские прямые*. Продолжая эти прямые вплоть до равновесного потенциала, найдем значение плотности тока обмена **. Наклон тафелевской прямой, или, что то же самое, коэффициент b в уравнении Тафеля характеризует величину α .

* Тафель ⁴ теоретически вывел эту форму уравнения не для заторможенной реакции перехода, а для замедленной реакции рекомбинации водородных атомов, при которой $\alpha = 2$. Смысл такой формы уравнения с экспериментальным значением $\alpha = 0,5$ для водородного перенапряжения был показан Фольмером.

** Если по оси ординат откладывается не i/i_0 , а i . (Прим. перев.)

Интересно, что отношение составляющих электродной плотности тока i_+ и i_- при любом данном потенциале от α не зависит. Действительно, из уравнения (2. 15) можно найти *:

$$\frac{i_+}{i_-} = -e \frac{F}{RT} \eta \quad (2. 17)$$

То же соотношение можно получить и с учетом ζ -потенциала [см. ур. (2. 23)]. Из уравнения (2. 17) следует, в частности, что при температуре 25 °С и отклонении от равновесного потенциала на 59,2 мВ обратный ток составляет 10% прямого, а при отклонении на 118,4 мВ — 1%. Отсюда легко видеть, при каких значениях перенапряжения можно пренебрегать обратным током и пользоваться уравнением (2. 16).

В заключение этого параграфа рассмотрим условия, при которых может быть справедливым сделанное допущение, что ζ -потенциал равен нулю. В одномолярном растворе 1,1-валентного электролита емкость диффузной части двойного слоя по уравнению (1. 121) составляет около 250 мкф·см⁻². Если считать, что общая емкость двойного слоя в пересчете на истинную поверхность составляет 6—7 мкф/см², то, согласно уравнению (1. 122), на каждый вольт падения напряжения в слое Гельмгольца должно приходиться всего 25 мВ падения напряжения в диффузном слое **.

Значит, с погрешностью порядка 2,5% ζ -потенциал в таком растворе, действительно, можно считать постоянным, а влияние его учитывать посредством некоторого множителя, входящего в константу k_+ или k_- .

Величина относительной ошибки, которая возникает, когда ζ -потенциал принимается равным нулю, становится тем меньше, чем выше концентрация, или, точнее, ионная сила раствора $\sum z_j^2 c_j$ ***. Вообще же неучтенное влияние ζ -потенциала может выражаться в некотором искажении наклона тафелевских прямых, или коэффициента α [ср. ур. (2. 26)].

*в) Квантовомеханические представления
о реакции перехода применительно
к окислительно-восстановительным электродам*

Основываясь на представлениях Герни^{18, 21}, Гериспер²² развил квантовомеханическую теорию электронного перехода через

* Гориути и Икушима²⁰ вывели такое соотношение в общей форме для переходящего комплекса с зарядом n . В нашем примере $n = 1$.

** Это обычный пример заряжения последовательно включенных конденсаторов с большой и малой емкостью.

*** И чем больше отклонение электродного потенциала от потенциала нулевого заряда. (Прим. перев.)

электродную межфазовую границу, а также применил ее для анализа систем раствор — металл ²³ и раствор — полупроводник ²⁴. Для первой из них еще раньше те же представления использовал Есин ²⁵, теория которого во многом аналогична. Ниже приводится краткое изложение теории Геришера. По сравнению с данной в § 49а классической трактовкой она позволяет лучше понять истинную суть процессов и разъясняет смысл некоторых величин, о которых шла речь в § 49б.

На рис. 47 показана энергия активации, которую, согласно классическим представлениям, должен получить электрон, чтобы перейти через двойной слой на границе раствора с металлом или полупроводником. Однако ширина потенциального барьера, который находится на пути электрона, очень невелика (около 5 Å), а в таких случаях, как указал Герни, приобретает большое значение так называемый туннельный эффект. Вероятность туннельного проникновения электрона через узкий потенциальный барьер оказывается много выше, чем вероятность накопления им энергии активации, достаточной для перехода через вершину того же барьера. Это наглядно показывает самый элементарный расчет.

Если барьер имеет простейшую прямоугольную форму, высота его равна E_a , энергия проникающей частицы E_0 , а ширина барьера a , то вероятность туннельного проникновения частицы сквозь барьер определяется следующим квантовомеханическим уравнением:

$$W(E_a, a) \approx e^{-\frac{4\pi a}{h} \sqrt{2m(E_a - E_0)}} \quad (2.17a)$$

где m — масса частицы, которая у электрона составляет $9,1 \cdot 10^{-28}$ г; h — постоянная Планка.

Вероятность же перехода через вершину потенциального барьера W определяется известным соотношением Больцмана

$$W = e^{-E_a/kT}$$

При ширине потенциального барьера 5 Å и высоте его $E_a = 1$ эв (23,06 ккал/моль) * расчет по уравнению (2.17а) дает $W(E_a, a) = 6 \cdot 10^{-3}$.

Вероятность же классического перехода в тех же условиях — всего $5 \cdot 10^{-12}$. Если при сохранении всех прочих условий увеличить высоту потенциального барьера до 4 эв [92 ккал/моль], то вероятность туннельного проникновения снизится только до $4 \cdot 10^{-5}$, а вероятность классического перехода — до $6 \cdot 10^{-46}$ (!) Большая вероятность туннельного проник-

* Энергия теплового движения с тремя степенями свободы составляет при 25 °C около 0,04 эв.

новения сквозь потенциальный барьер реакции перехода характерна именно для электронов. Для ионов, масса которых примерно в 10^5 раз выше, туннельный эффект незначителен.

Описанный процесс туннельного проникновения электрона сквозь барьер может происходить только между двумя равновесными энергетическими состояниями: в металле или полупроводнике с одной стороны и в растворе — с другой. При этом, естественно, энергетический уровень, с которого происходит анодный или катодный переход электрона, должен быть занят, а уровень, на который он совершается, — свободен.

Остановимся несколько более подробно на том, что представляют собой эти состояния и как они занимаются. При этом для электролита, содержащего окислительно-восстановительную систему, можно, как и для второй фазы электрода, использовать *зонную модель*. Вероятность $f(E)$ занятия электроном какого-нибудь энергетического уровня E задается функцией распределения Ферми*:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_{\Phi})/kT}}$$

где E_{Φ} — электронный уровень Ферми, который соответствует уже упоминавшемуся электрохимическому потенциалу электрода η_e .

Вероятность занятия уровня Ферми равна 0,5. Чтобы найти распределение электронов по энергиям, нужно вероятность заполнения каждого из уровней $f(E)$ помножить на плотность электронных уровней $D(E)$, соответствующих данному энергетическому состоянию. В результате плотности занятых (индекс з) и незанятых — *вакантных* (индекс в) электронных уровней оказываются равны:

$$N_z = D(E) \cdot f(E)$$

$$N_v = D(E) [1 - f(E)]$$

Распределение электронных состояний в металле, согласно функции распределения Ферми, можно видеть на рис. 49, где $E_{\Phi, мс}$ — уровень Ферми металла. В полупроводнике (см. рис. 50), в отличие от металла, существует некоторая промежуточная энергетическая область, в которой функция $D_{пп}(E) = 0$. Эта незаполненная запретная зона разделяет валентную зону с низкими уровнями энергии и зону проводимости с большими энергиями

* Здесь, в отличие от некоторых других мест книги, E относится к одному электрону, а не к молю электронов, и потому вместо постоянной R используется постоянная k .

электронов. Уровень Ферми в таком случае, как правило, находится в пределах запрещенной зоны*.

В электролите, содержащем окислительно-восстановительную систему, ионы или молекулы восстановителя представляют со-

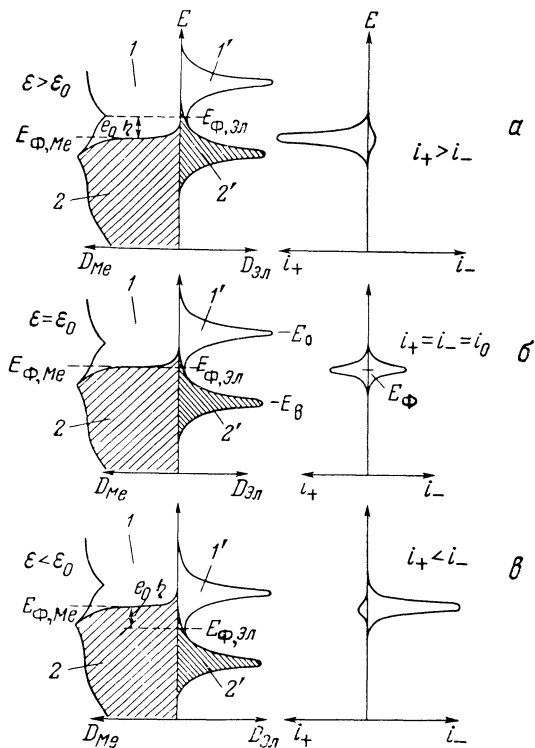


Рис. 49. Заполнение электронных уровней и влияние перенапряжения на результирующую плотность тока при туннельном протекании окислительно-восстановительной реакции перехода в системе металл — окислительно-восстановительный электролит:

1, 1' — зоны проводимости; 2, 2' — валентные зоны.

а — при наложении анодного перенапряжения; б — при равновесном потенциале, в — при наложении катодного перенапряжения.

бой заняты, а ионы или молекулы окислителя — незанятые электронные уровни. Как уже упоминалось, компоненты S_B

* Если валентная зона почти полностью занята [$f(E) \approx 1$], а зона проводимости, по сравнению с ней, почти пуста [$f(E) \ll 1$], то уровень Ферми, для которого $f(E_F) = 0,5$, заведомо должен лежать между ними. Отсюда должно быть понятно также, что энергетический уровень Ферми сильно зависит от добавок электронных доноров или акцепторов. Сильно влияет на него и нарушение электронейтральности полупроводниковой фазы.

и S_o , участвующие в реакции перехода, $S_B \rightleftharpoons S_o + e^-$, отличаются друг от друга на один электрон. Энергия, которую система отдает при переводе этого электрона из бесконечно удаленного вакуума в раствор с образованием частицы S_B из S_o , характеризует отрицательный уровень энергии электрона в системе. Если Гальвани-потенциал раствора равен нулю, то эта энергия, согласно уравнению (2. 3), равна $-H_B + H_o - I$.

Сольватированные компоненты S_B и S_o совершают самые разнообразные колебательные и вращательные движения, и конфигурация их непрерывно меняется, а от этой конфигурации непосредственно зависит энергия гидратации H_B и H_o . По принципу Франка — Кондона, при переходе электрона в простой молекуле с одного уровня на другой, взаимное расположение атомов не успевает измениться, пока не закончится переход. Этот принцип должен выполняться и при анодной отдаче или катодном присоединении электрона в окислительно-восстановительной системе. Значит, каждой возможной паре совпадающих конфигураций компонентов S_o и S_B должен соответствовать некоторый уровень энергии электрона. Напротив, каждому электронному уровню может в таких условиях отвечать несколько пространственных расположений атомов в молекуле или сольватной оболочке. Вероятность существования в растворе различных возбужденных состояний гидратированного окислителя или восстановителя S_o и S_B весьма различна и зависит от энергии возбуждения.

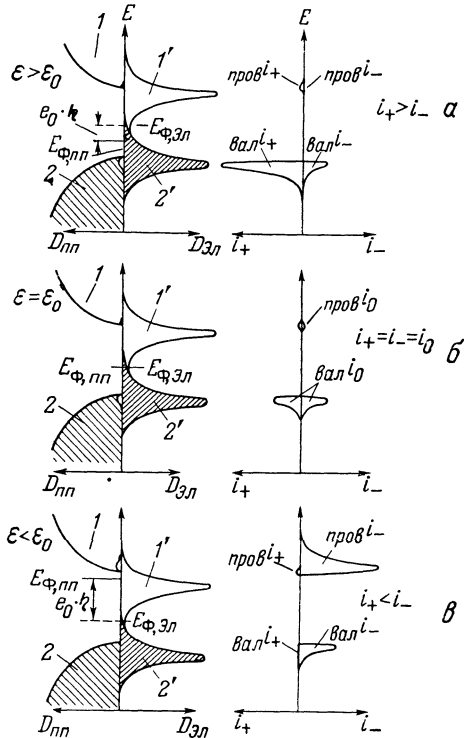


Рис. 50. Заполнение электронных уровней и влияние перенапряжения на результирующую плотность тока при туннельном протекании окислительно-восстановительной реакции перехода в системе полупроводник — раствор. (Значения a , b , v и l , 2 см. на рис. 49).

С распределением этих частиц по энергиям связано и распределение плотности электронных уровней $D(E)$.

Среди занятых электронных уровней в растворе чаще всего встречается равновесное состояние восстановителя S_B . Но окислитель с совершенно идентичной конфигурацией атомов и сольватной оболочки S_O^* уже не равновесен, а возбужден. Точно так же наиболее часто встречающийся вакантный уровень представлен в растворе невозбужденным окислителем S_O , структура которого оказывается неравновесной для восстановителя S_B^* . Соответственно этим двум парам состояний можно выделить два уровня энергии электронов: E_O , отвечающий переходу $S_O + e^- \rightarrow S_B^*$, и E_B , определяемый переходом $S_O^* + e^- \rightarrow S_B$. При этих значениях энергии кривая распределения электронов по энергиям имеет соответственно два максимума, как это схематически показано на рис. 49 и 50.

Уровни нижнего максимума E_B в основном заняты, уровни верхнего E_O — вакантны. Высота первого максимума $D(E_B)$ пропорциональна концентрации восстановителя. Высота второго $D(E_O)$ — концентрации окислителя. Вероятность занятия каждого из описанных уровней в растворе, как показал Гершпер, тоже определяется функцией распределения Ферми, и уровень Ферми $E_{Ф, Эл}$ здесь также представляет собой энергетический уровень, вероятность занятия которого в точности равна половине. Положение его зависит от отношения концентраций c_O/c_B .

Если металл (полупроводник) или раствор приобретает по отношению к вакууму Гальвани-потенциал ϕ , то все электронные уровни в нем смещаются на $-e_0 \phi$ электронвольт (где e_0 — элементарный заряд). В расчете на моль электронов это смещение составит $-F\phi$. При равновесном потенциале ϵ_0 между металлом и раствором должна устанавливаться такая разность потенциалов $\Delta\phi = \phi_{Ме} - \phi_{Эл}$, чтобы уровни Ферми, или электрохимические потенциалы электронов, в обеих фазах сравнялись. Рис. 49 б показывает распределение плотности состояний при равновесном потенциале на границе окислительно-восстановительного раствора с металлом, а рис. 50 б — на границе такого же раствора с полупроводником. При наложении анодного перенапряжения $\eta > 0$ уровень Ферми в металле оказывается ниже, чем в растворе, на величину $e_0 \eta$ (рис. 49 а и 50 а). Катодному перенапряжению $\eta < 0$ соответствует относительный сдвиг в противоположную сторону на аналогичную величину (рис. 49 в и 50 в).

Но туннельное проникновение электрона через барьер с некоторого незаполненного уровня одной из фаз происходит, как уже упоминалось, только на равновысокий уровень другой фазы.

На каждом из таких уровней скорость проникновения в заданном направлении пропорциональна плотности заполненных состояний на этом уровне в исходной фазе, плотности равновысоких вакантных уровней в конечной фазе и квантовомеханическому частотному множителю, характеризующему вероятность проникновения через барьер. Кривые на рис. 49 и 50 показывают зависимость величины этого тройного произведения от высоты энергетического уровня. Интеграл от этого произведения по высоте (или площадь, ограниченная соответствующими кривыми) дает, в зависимости от направления, общую величину анодной или катодной составляющей электродной плотности тока.

При равновесном потенциале ($\eta = 0$) получаем: $i_+ = |i_-| = i_0$ (рис. 49 б). При наложении анодного перенапряжения ($\eta > 0$) $i_+ > i_-$ (рис. 49 а), а при наличии катодного перенапряжения ($\eta < 0$) $i_+ < i_-$ (рис. 49 в). Гершер²³ показал, что приближенные расчеты с использованием описанных исходных положений приводят к тафельскому уравнению типа (2. 13) или (2. 15).

Соотношения усложняются, если вместо металла в окислительно-восстановительном электроде используется полупроводник. Гершер²⁴ проанализировал причины этого усложнения в рамках уже описанных квантовомеханических представлений. Девальд²⁶ получил аналогичный результат, не прибегая к оценке туннельного эффекта, только на основании зонной теории полупроводника.

В электронном обмене с раствором у полупроводника принимают участие уровни, расположенные в двух разных энергетических областях: у верхнего края валентной зоны (2) и у нижнего края зоны проводимости (1). Каким из них принадлежит основная роль, определяется окислительно-восстановительным потенциалом раствора и энергетическими характеристиками полупроводника. Так, в примере, который дан на рис. 50 б, преобладает ток обмена с участием валентной зоны. Вообще для окислительно-восстановительного электрода, образованного из соответствующего раствора и полупроводниковой фазы, следует различать, по крайней мере, четыре составляющих электродного тока вместо ранее рассмотренных двух. Это две анодных составляющих: $i_{\text{пров}}^+$ и $i_{\text{вал}}^+$, из которых первая характеризует переход электронов в зону проводимости, а вторая — в валентную, и две катодных: $i_{\text{пров}}^-$ и $i_{\text{вал}}^-$, которые характеризуют отдачу электронов из тех же зон в раствор. Соответственно при равновесии такому электроду можно приписать два тока обмена: по электронам проводимости и по валентным электронам (рис. 50 б).

В некоторых случаях для таких электродов, как показал Гершер²⁴, тоже должна выполняться тафельская зависимость

(2. 12а, б). Однако из описанных представлений вытекает, что у одного и того же полупроводника обмен с раствором может при высоких окислительно-восстановительных потенциалах идти преимущественно за счет валентных электронов, а при отрицательных — за счет электронов проводимости. Опыты, проведенные Беком и Гериспером²⁷ на примере германия, вполне подтвердили этот факт.

Дополнительные составляющие электродного тока могут, как отметил Гериспер, появляться при наличии в полупроводнике примесных или поверхностных уровней. Эти уровни, заполненные или вакантные, располагаются между зоной проводимости и валентной зоной. Иногда при большой ширине запретной зоны они могут взять на себя почти весь электронный обмен.

Полупроводник обладает и еще одной особенностью. Малая концентрация электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне нередко приводит к тому, что под воздействием межфазной разности потенциалов в поверхностном слое полупроводника возникает слой объемного заряда, распространяющийся на большую или меньшую глубину. В результате, по сравнению с объемом полупроводника, у поверхности может существенно измениться концентрация носителей тока (дырок или электронов) и тогда положение зон соответственно сдвигается по отношению к уровню Ферми. Качественно это показано на рис. 50. Иногда такое смещение приводит даже к изменению механизма процесса. Так, возможно, что при большом катодном перенапряжении электроны в раствор будут переходить главным образом из зоны проводимости (рис. 50 а), в то время как при равновесном потенциале обмен идет за счет дефектных уровней валентной зоны (рис. 50 б). Гериспер в своей работе рассмотрел и этот эффект.

При желании более подробно изучить вопрос об электронных окислительно-восстановительных процессах на полупроводниках читатель может обратиться к целому ряду обзоров и статей²⁸⁻³³.

г) Перенапряжение перехода с учетом ζ -потенциала

Фрумкин³⁴, Левина и Заринский³⁵ первыми отметили, что в теории перенапряжения перехода (или, как ее называют, теории замедленного разряда) надо учитывать потенциал диффузной части двойного слоя. Возникновение этого потенциала влияет на процесс двойко. С одной стороны, благодаря его появлению изменения электродного потенциала не вполне соответствуют изменениям разности потенциалов в слое Гельмгольца. С другой стороны, наличие ζ -потенциала может быть связано, в зависимости от знака, либо с обеднением, либо с обогащением пограничного слоя раствора компонентами S_0 или S_B .

В соответствии с уравнением (1. 110) и рис. 27 можно записать

$$c'_0 = c_0 \cdot e^{-\frac{z_0 F}{RT} \zeta} \quad (2. 18a)$$

$$c'_B = c_B \cdot e^{-\frac{z_B F}{RT} \zeta} \quad (2. 18б)$$

Здесь c'_0 и c'_B — концентрации окислителя и восстановителя непосредственно у твердой поверхности; c_0 и c_B — их концентрации в объеме; z_0 и z_B — алгебраическая величина заряда частиц S_0 и S_B в элементарных единицах.

Из уравнений видно, что положительный ζ -потенциал должен вызывать относительное обогащение приэлектродного слоя по анионам и обеднение по катионам. Отрицательный ζ -потенциал вызывает противоположный эффект. Эти соотношения могут усложняться специфической адсорбцией какого-либо из компонентов. Строго говоря, в точной теории нужно было бы учитывать и объем, занимаемый ионами и молекулами растворителя^{36, 37}. Здесь, однако, эти детали учитываться не будут.

Подставляя в уравнение (2. 12a) вместо концентрации c_B концентрацию c'_B из (2. 18б) и вместо потенциала ε разность $\varepsilon - \zeta$ (которой в слое Гельмгольца соответствует разность потенциалов $\Delta\varphi_T = \varepsilon - \zeta - \varepsilon^*$), найдем уточненное выражение для анодной составляющей электродного тока:

$$i_+ = k_+ \cdot c_B \cdot e^{-\frac{z_B F}{RT} \zeta} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} (\varepsilon - \zeta)} = k_+ \cdot c_B \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha) F}{RT} \zeta} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 19a)$$

Катодную составляющую тока можно найти точно таким же образом, если учесть, что окислитель и восстановитель, согласно определению, отличаются друг от друга на один электрон:

$$z_0 - z_B = 1 \quad (2. 20)$$

Тогда

$$\begin{aligned} i_- &= -k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{z_0 F}{RT} \zeta} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} (\varepsilon - \zeta)} = \\ &= -k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(z_0 - 1 + \alpha) F}{RT} \zeta} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \varepsilon} = \\ &= -k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha) F}{RT} \zeta} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \varepsilon} \end{aligned} \quad (2. 19б)$$

Для общего электродного тока найдем:

$$i = e^{-\frac{(z_B + \alpha) F}{RT} \zeta} \left[k_+ \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \varepsilon} \right] \quad (2. 21)$$

Это уравнение можно привести к форме, аналогичной (2. 15), введя величину тока обмена i_0 , которая находится из (2. 19а, б), если подставить вместо ϵ равновесный потенциал ϵ_0 и вместо ζ — его значение ζ_0 , соответствующее равновесию:

$$i_0 = k_+ \cdot c_B \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha) F}{RT} \zeta_0} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \epsilon_0} = k_- \cdot c_O \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha) F}{RT} \zeta_0} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \epsilon_0} \quad (2. 22)$$

Поделив как и раньше (2. 21) на (2. 22), получим:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha) F}{RT} (\zeta - \zeta_0)} \cdot \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \eta} \right) \quad (2. 23)$$

Это уравнение является модификацией уравнения (2. 15) и учитывает ζ -потенциал, который, как отмечалось в § 40, представляет собой функцию электродного потенциала, а значит и перенапряжения.

Емкость диффузной части двойного слоя C_d и емкость слоя Гельмгольца, соединенные последовательно, составляют общую емкость двойного слоя $C_{дв}$ ³⁸ [см. ур. (1. 122)]. При зарядке такой системы общая разность потенциалов распределяется между отдельными ее участками обратно пропорционально их емкости. Следовательно

$$\frac{\Delta \Phi}{\zeta} = \frac{C_d}{C_{дв}} = \frac{\eta}{\zeta - \zeta_0} \quad (2. 24)$$

Емкость диффузного слоя почти не зависит от ζ -потенциала, пока этот потенциал достаточно мал. В этой области отклонение ζ -потенциала от его равновесного значения можно приближенно определить из соотношения (2. 24) так:

$$\zeta - \zeta_0 = \frac{C_{дв}}{C_d} \cdot \eta \quad (2. 25)$$

Подстановка уравнения (2. 25) в (2. 23) дает

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{\alpha^* F}{RT} \right) \eta} - e^{-\left(\frac{(1 - \alpha^*) F}{RT} \right) \eta} \right]$$

где

$$\alpha^* = \alpha \left[1 - \left(1 + \frac{z_B}{\alpha} \right) \cdot \frac{C_{дв}}{C_d} \right] \quad (2. 26)$$

Сопоставляя (2. 26) с (2. 15), можно видеть, что «эффективный коэффициент перехода» α^* здесь мало отличается от истинной величины α , потому что малая величина ζ -потенциала означает и малость отношения $C_{дв}/C_d$. Так, в одномолярном растворе 1,1-валентного электролита, который упоминался в § 49 б,

$C_{дв}/C_{д} = 6 \text{ мкф}/250 \text{ мкф} = 1/40$ и искажение α^* , по сравнению с α , должно составлять от 5 до 10%. Итак, анализ уравнения (2. 26) показывает, что при не слишком больших значениях ζ -потенциала остается действительным уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ [см. ур. (2. 16)]. Справедливость уравнения (2. 17) при тех же условиях подтверждается анализом уравнения (2. 23).

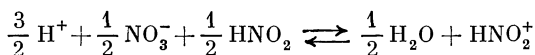
§ 50. Перенапряжение перехода на сложных окислительно-восстановительных электродах при наложении предшествующей или последующей химической реакции

До сих пор в растворе окислительно-восстановительного электрода нас интересовали только два компонента: S_0 и S_B , которые непосредственно участвуют в реакции перехода и отличаются друг от друга на один электрон. Существуют, однако, и сложные системы, в которых эти компоненты по законам химического равновесия возникают или потребляются в ходе предшествующей или последующей химической реакции.

Так, например, окислительно-восстановительному электроду Mn^{4+}/Mn^{3+} формально можно приписать электродную реакцию $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+} + e^-$. Между тем действительная реакция перехода описывается уравнением $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$, а роль компонента S_B играет ион Mn^{2+} , который равновесно возникает или расходуется по реакции $2Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + Mn^{4+}$ (см. § 117)³⁹. По законам химического равновесия концентрация этого иона

$$c_B = [Mn^{2+}] = K_B \cdot \frac{[Mn^{3+}]^2}{[Mn^{4+}]} = K_B [Mn^{3+}]^2 \cdot [Mn^{4+}]^{-1}$$

Другим примером сложного окислительно-восстановительного электрода может быть электрод HNO_3/HNO_2 (см. § 127)^{40, 41}. Электродная реакция такой системы выражается уравнением $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + NO_3^- + 2e^-$. Реакцию перехода можно записать так: $HNO_2 \rightleftharpoons HNO_2^+ + e^-$. При катодном направлении этого перехода ему предшествует химическое равновесие

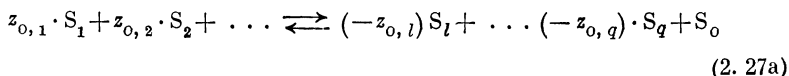


При этом концентрация окисленной формы S_0 , которой является здесь HNO_2^+ , оказывается равна

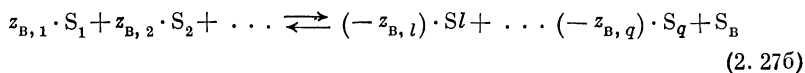
$$\begin{aligned} c_0 = [HNO_2^+] &= K_0 \sqrt{\frac{[H^+]^3 \cdot [NO_3^-] \cdot [HNO_2]}{[H_2O]}} = \\ &= K'_0 [H^+]^{3/2} \cdot [NO_3^-]^{1/2} \cdot [HNO_2]^{1/2} \end{aligned}$$

Теория подобных электродов рассмотрена Феттером^{41, 42}. Для того чтобы в системах этого типа в чистом виде проявлялось перенапряжение перехода, химическое равновесие (например, гидратационное) не должно нарушаться при протекании электродного тока. Такой случай, соответствующий термодинамически обратимому протеканию предшествующей или последующей химической реакции, мы и рассмотрим.

Суммарное уравнение химической реакции можно записать в виде



или



где $z_{o,j}$ и $z_{B,j}$ — стехиометрические коэффициенты * веществ S_j , отнесенные к одному молю S_o или S_B .

В левой части уравнения эти множители имеют положительный знак, в правой — отрицательный. Индекс j , как всегда, обозначает порядковый номер компонента от 1 до q . Важно подчеркнуть, что компонент S_j может быть как непосредственным участником электродной реакции, так и ее катализатором, который в суммарное уравнение уже не входит.

Равновесие в системах (2.27a) и (2.27б) можно охарактеризовать соответствующими константами равновесия ** (K'_o и K'_B):

$$K'_o = a_o \cdot \prod a_j^{z_{o,j}} \quad (2.28a)$$

$$K'_B = a_B \cdot \prod a_j^{z_{B,j}} \quad (2.28б)$$

При избытке постороннего электролита уравнения (2.28) могут быть упрощены. В этом случае коэффициенты активности всех компонентов S_j можно считать постоянными, пренебрегая влиянием на них концентрации самих компонентов S_j , S_o и S_B . Тогда все коэффициенты активности, возведенные в соответствующие

* Числа $z_{o,j}$ и $z_{B,j}$ характеризуют также *порядок электрохимической реакции* и входят в константу ее скорости.

** Математический знак \prod обозначает произведение всех величин с порядковым номером от 1 до q . В нашем случае

$$\prod a_j^{z_{o,j}} = a_1^{z_{o,1}} \cdot a_2^{z_{o,2}} \cdot a_3^{z_{o,3}} \dots \cdot a_l^{z_{o,l}} \dots \cdot a_q^{z_{o,q}}$$

степени $z_{0,j}$ или $z_{B,j}$, можно выделить в отдельный сомножитель и включить его в константу равновесия:

$$c_0 = K_0 \cdot \prod c_j^{z_{0,j}} \quad (2.29a)$$

$$c_B = K_B \cdot \prod c_j^{z_{B,j}} \quad (2.29б)$$

Некоторые стехиометрические множители могут иметь нулевое значение. Это значит, что соответствующие вещества в уравнения (2.27а, б) не входят.

Подставляя уравнения (2.29а, б) в (2.13), получим выведенное Феттером уравнение кривой ток — напряжение для сложного окислительно-восстановительного электрода:

$$i = k_+ \cdot K_B \cdot \prod c_j^{z_{B,j}} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot K_0 \cdot \prod c_j^{z_{0,j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \varepsilon} \quad (2.30)$$

Здесь величины $z_{B,j}$ и $z_{0,j}$, согласно Феттеру, характеризуют *порядок электрохимической реакции* по соответствующему компоненту. По смыслу эта величина вполне аналогична порядку химической реакции.

Известно, что в химических процессах прямая и обратная реакции могут иметь различный порядок по одному и тому же компоненту. Точно так же следует различать *анодный* $z_{B,j}$ и *катодный* $z_{0,j}$ *порядки электрохимической реакции* по одному и тому же компоненту S_j . *Определение этих порядков так же существенно для выяснения механизма электрохимических реакций, как и определение их аналогов в химической кинетике.* Только найдя с помощью опыта их значения, в том числе и нулевые, можно сделать обоснованное заключение об истинном механизме реакции.

Ток обмена при равновесном потенциале в рассмотренных случаях выражается по аналогии с уравнением (2.14) ⁴²

$$i_0 = k_+ \cdot K_B \cdot \prod c_j^{z_{B,j}} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon_0} = k_- \cdot K_0 \cdot \prod c_j^{z_{0,j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2.31)$$

Уравнение (2.15) и тафельское соотношение (2.16 а, б) сохраняют для сложных электродов тот же вид, что и для простых.

§ 51. Перенапряжение перехода на ионно-металлических электродах

а) Зависимость энергии активации от потенциала

Для электродов типа Me/Me^{z+} , как и для окислительно-восстановительных электродов, перенапряжение перехода связано с затратой энергии активации при переходе носителей заряда из металла в раствор и обратно. То, что носителем заряда здесь

является не электрон, а положительный ион, создает отличия в направлении влияния электрического поля на высоту потенциального барьера реакции перехода. Кроме того, ионы в среднем примерно на четыре — пять порядков тяжелее электронов и при их переходе через барьер туннельный эффект перестает играть заметную роль [см. ур. (2.17a)]. Соответственно квантово-механическое рассмотрение задачи оказывается здесь излишним.

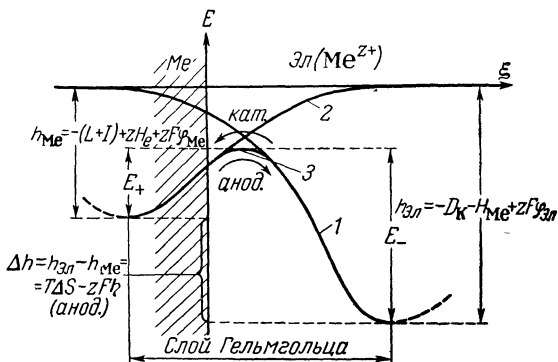


Рис. 51. Кривые изменения потенциальной энергии иона при протекании реакции перехода на фазовой границе металл — ион металла:

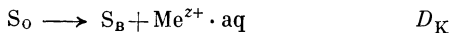
1 — при переходе иона из раствора в вакуум; 2 — при переходе из вакуума внутрь металла; 3 — при переходе через двойной электрический слой.

На рис. 51 схематически показаны потенциальные кривые, характеризующие реакцию перехода $S_M + S_B \rightleftharpoons S_0$ (см. § 49). При выводе металлического иона Me^{z+} в незаряженный вакуум из раствора (который в общем случае содержит еще некоторый комплексообразователь S_B) изменение потенциальной энергии иона * описывается кривой 1. При этом, как и на рис. 47, предполагается, что вакуум занимает место металла. Соответствующий переход (см. § 48) можно выразить суммарным уравнением $S_0 \rightarrow S_B + Me^{z+}$ (вак), где S_0 — исходный комплекс, в котором находится металлический ион, а S_B — свободный комплексообразователь (оба в той или иной мере гидратированные). Это суммарное уравнение можно рассматривать, как итог нескольких после-

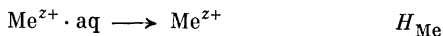
* Точнее, потенциальной энергии системы ион — комплексообразователь (в растворе). (Прим. перев.)

довательных стадий, каждая из которых характеризуется определенной теплотой:

Диссоциация комплекса S_0 на комплексообразователь S_B и гидратированный катион:



Дегидратация катиона:

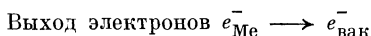


Работа в электрическом поле, отвечающем внутреннему потенциалу раствора $\varphi_{Эл}$ $-zF\varphi_{Эл}$

Теплота H_{Me} равна взятой с положительным знаком энергии гидратации иона. Потенциал вакуума, к которому относится потенциал φ , принимается за нуль. Посредством перечисленных величин можно выразить уровень энергии металлического иона в комплексе по отношению к его уровню в вакууме. В расчете на один грамм-ион Me^{z+} он составляет

$$h_{Эл} = -D_K - H_{Me} + zF\varphi_{Эл} \quad (2.32)$$

Предположим теперь, что вакуум занимает место раствора. Тогда изменение потенциальной энергии иона Me^{z+} , переходящего из вакуума внутрь металла, выразится кривой 2. Изменение энтальпии, сопровождающее этот процесс, численно равно уровню энергии переходящих ионов в металле h_{Me}^* . Процесс и здесь можно выразить как итог протекания нескольких последовательных стадий:



[см. ур. (2.4) и (2.5)] $H_e + F\varphi_{Me} = \Phi + F\psi_{Me}$

Рекомбинация ионов и электронов



Конденсация пара металла $-L$

* В современной электрохимической литературе энергетические уровни иона $h_{Эл}$ и h_{Me} , отсчитываемые от уровня, соответствующего его стандартному состоянию в вакууме, называют реальными потенциалами этого иона в растворе и металле [см., например, «Некоторые проблемы современной электрохимии» под ред. Дж. О'М Бокриса, русск. перев. под ред. Я. М. Колотыркина, Издательский центр, 1958 г.]. (Прим. перев.)

Величина φ_{Me} представляет собой внутренний, а ψ_{Me} — внешний потенциал металла при условии, что величина $\varphi_{\text{вак}}$ принята за нуль*. В расчете на 1 *g*-ион Me^{z+} энергетический уровень иона в металле можно выразить так:

$$h_{\text{Me}} = -(L + I) + zH_e + zF\varphi_{\text{Me}} = -(L + I) + z\Phi + zF\psi_{\text{Me}} \quad (2.33)$$

Полная энтальпия реакции перехода в анодном направлении (при растворении металла):

$$\Delta h = h_{\text{эл}} - h_{\text{Me}} = I + L - D_{\text{K}} - H_{\text{Me}} - zH_e - zF(\varphi_{\text{Me}} - \varphi_{\text{эл}}) \quad (2.34)$$

Здесь Δh тоже складывается из теплоты химической реакции

$$\Delta H = I + L - D_{\text{K}} - H_{\text{Me}} - zH_e$$

и из электрической работы

$$-zF(\varphi_{\text{Me}} - \varphi_{\text{эл}}) = -zF\Delta\varphi$$

где $\Delta\varphi$ — внутренняя (Гальвани) разность потенциалов между металлом и электролитом.

В свою очередь $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, где ΔG , согласно уравнению (1.125), связывается с равновесной разностью потенциалов Гальвани:

$$\Delta G = -(\mu_{\text{Me}^{z+}} - \mu_{\text{эл}^{z+}}) = +zF\Delta\varphi_0$$

Учитывая сказанное, запишем:

$$\Delta h = \Delta H - zF\Delta\varphi = T\Delta S + \Delta G - zF\Delta\varphi = T\Delta S - zF \cdot (\Delta\varphi - \Delta\varphi_0)$$

Разность потенциалов $\Delta\varphi$ отличается от равновесной $\Delta\varphi_0$ на величину перенапряжения: $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \eta$. Поэтому окончательно можно записать

$$\Delta h = T\Delta S - zF\eta \quad (2.35)$$

* Автор приводит и второй, по его мнению, равносильный вариант этого условия: $\psi_{\text{вак}} = 0$. Однако потенциал Вольта, или внешний потенциал ψ , существует только у конденсированных фаз, для которых он и был специально введен. Причиной, побуждавшей ввести эту величину, является невозможность замера истинно электрической разности потенциалов между двумя точками пространства, в которых существенно различны плотность или строение вещества (см., например, А д а м, «Физика и химия поверхности», Огиз, Гостехиздат, 1947, стр. 393). Внешний потенциал фазы свободен от неопределенности, связанной с этими различиями, благодаря тому что это есть измеренный по отношению к бесконечно удаленному вакууму потенциал точки, которая лежит не внутри фазы, а в вакууме перед самой ее поверхностью. Иначе говоря, величина, называемая внешним потенциалом фазы, на самом деле представляет собой обычную (внутреннюю) разность потенциалов между двумя точками вакуума, одна из которых лежит у поверхности фазы, а вторая — на бесконечном удалении от нее. Это делает бессмысленным употребление понятия внешнего потенциала ψ по отношению к самому вакууму. (Прим. перев.)

Уравнение выражает электрохимическую энтальпию реакции перехода в анодном направлении, которая равна отрицательной теплоте Пельтье (см. § 12 и § 49а).

Переход системы от состояния, описываемого кривой 1, к состоянию, описываемому кривой 2, происходит вблизи точки их пересечения по кривой 3 (см. рис. 51). Чем положительнее заряжается металл, тем меньше становится энергия активации анодного перехода E_+ и тем больше энергия активации катодного перехода E_- . Соответственно меняются и составляющие электродного тока. Поскольку реакция перехода состоит в проникновении носителя заряда через плотную часть двойного слоя (см. § 41), на величины E_+ и E_- влияет только потенциал плотной части двойного слоя $\Delta\varphi_r = \Delta\varphi - \zeta$. На рис. 52 это влияние показано графически ⁴³.

Пусть кривая 1 характеризует здесь потенциальную энергию системы при условии, что $\Delta\varphi_r = 0$, т. е. химическую часть потенциальной энергии. Если $\Delta\varphi_r \neq 0$, то на кривую 1 накладывается кривая 2, выражающая энергию заряда частицы в электрическом поле двойного слоя $zF\Delta\varphi(\xi)$ как функцию расстояния ξ от твердой поверхности. Суммарная кривая 3 показывает полную электрохимическую энергию частицы в зависимости от ξ . Если $\Delta\varphi_r > 0$, то, как видно из рисунка, энергия активации анодного перехода E_+ снижается на $\alpha zF\Delta\varphi_r$, а энергия активации противоположного, катодного перехода — повышается на $(1 - \alpha) \cdot zF\Delta\varphi_r$. Следовательно, как и в случае окислительно-восстановительного электрода [см. ур. (2. 10)]:

$$\begin{aligned} E_+ &= {}_0E_+ - \alpha zF\Delta\varphi_r \\ E_- &= {}_0E_- + (1 - \alpha) zF\Delta\varphi_r \end{aligned} \quad (2. 36)$$

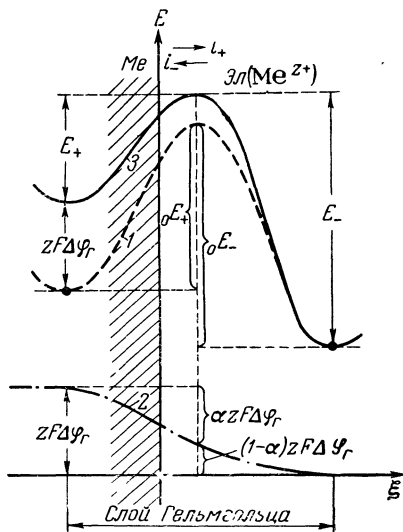


Рис. 52. Влияние разности потенциалов в слое Гельмгольца ($\Delta\varphi_r$) на энергию активации анодного (E_+) и катодного (E_-) переходов на фазовой границе ионно-металлического электрода:

- 1 — потенциальная кривая при $\Delta\varphi_r = 0$;
- 2 — кривая изменения энергии частицы в электрическом поле двойного слоя;
- 3 — потенциальная кривая при $\Delta\varphi_r > 0$.

Величины E_+ и E_- можно выразить и через обычный электродный потенциал, замеренный по отношению к какому-либо электроду сравнения. Пусть ϵ^* — абсолютный нулевой потенциал нашего электрода в выбранной нами шкале. Тогда $\Delta\phi = \epsilon - \epsilon^*$ и $\Delta\phi_{\Gamma} = \epsilon - \epsilon^* - \zeta$. Для потенциалов, выраженных в водородной шкале, можно, следовательно, переписать уравнение (2.36) в виде:

$$\begin{aligned} E_+ &= {}_hE_+ - \alpha zF (\epsilon_h - \zeta) \\ E_- &= {}_hE_- + (1 - \alpha) zF (\epsilon_h - \zeta) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Величины ${}_hE_+$ и ${}_hE_-$ представляют собой значения энергии активации соответствующих процессов при $\epsilon_h - \zeta = 0$ и зависят от выбора шкалы потенциалов. Коэффициент перехода α имеет тот же смысл, что и в уравнениях (2.10)⁴⁴. Его возможные значения заключены в интервале от 0 до 1 и, как показывает опыт, в широких пределах не зависят от потенциала. Величина z есть «валентность перехода», которую не следует смешивать с валентностью электродной реакции n .

б) Перенапряжение перехода на ионно-металлическом электроде без учета ζ -потенциала (при избытке постороннего электролита)

Вывод зависимости между потенциалом и электродным током проведем, как в § 49б. Ток i , как уже отмечалось, складывается алгебраически из составляющих i_+ и i_- [ур. (2.2)]. Анодный частичный процесс состоит в выходе катиона с поверхности металла в раствор. При этом рвутся его связи с твердой решеткой и возникают новые связи с электролитом, точнее с некоторым компонентом этого электролита S_B , так что образуется новый компонент S_0^* . К началу такой реакции катион на поверхности металла должен находиться в некотором состоянии S_M , которое отличается от нормального состояния связи атома в ненарушенном поверхностном слое решетки. Такое состояние реализуется чаще всего в некоторых специфических местах роста на поверхности и называется, по Лоренцу, состоянием ад-атома^{9, 45, 46}.

Анодную составляющую электродной реакции можно, следовательно, выразить уравнением: $S_M + S_B \rightarrow S_0^*$. Скорость ее, как и скорость любой бимолекулярной реакции, должна быть пропорциональна произведению концентраций реагирующих компонентов: S_M и S_B . При этом c_M следует рассматривать как поверхностную концентрацию; величина же c_B при отсутствии ζ -потенциала должна совпадать с концентрацией компонента S_B в объеме

* В простейшем случае компонент S_B может быть представлен как $(H_2O)_x$, а S_0^* — как $Me(H_2O)_\lambda$.

раствора [ур. (1. 110) или (2. 18)]. Третьим переменным множителем, влияющим на скорость процесса, является экспоненциальный множитель Больцмана $e^{-E_+/RT}$, учитывающий энергию активации E_+ .

По закону Фарадея мерилom скорости электродного процесса является соответствующий ему электродный ток. Следовательно:

$$i_+ = k'_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{-\frac{E_+}{RT}} = k'_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{-\frac{hE_+}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} = k_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 38a)$$

Здесь для E_+ использовано выражение (2. 37), так что k_+ включает в себя значение энергии активации E_+ при потенциале электрода сравнения: $k_+ = k'_+ \cdot e^{-E_+/RT}$.

Катодной составляющей электродного тока соответствует обратная реакция перехода $S_o \rightarrow S_M + S_B$, которую можно рассматривать как мономолекулярную реакцию распада. Скорость ее пропорциональна поверхностной концентрации c_o , а при отсутствии ζ -потенциала — просто концентрации компонента S_o в объеме раствора. Если принять, что концентрация вакантных мест на поверхности, пригодных для перехода иона в состояние ад-атома, приблизительно постоянна, то можно использовать уравнение (2. 37) и с учетом множителя Больцмана записать:

$$i_- = -k'_- \cdot c_o \cdot e^{-\frac{E_-}{RT}} = -k'_- \cdot c_o \cdot e^{-\frac{hE_-}{RT}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon} = -k_- \cdot c_o \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 38b)$$

Множитель k_- , подобно множителю k_+ предыдущего уравнения, включает в себя значение энергии активации катодного перехода при потенциале электрода сравнения: $k_- = k'_- \cdot e^{-E_-/RT}$. Кроме того, и k'_- , и k_- учитывают способность поверхности к приему ад-атомов*.

Суммируя (2. 38a) и (2. 38б), найдем полный электродный ток:

$$i = k_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot c_o \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 39)$$

Это уравнение, справедливое для чистого перенапряжения перехода при большом избытке постороннего электролита и учитывающее концентрацию c_M , было выведено Геришером^{2, 47} и затем — в приведенной здесь форме — Феттером¹⁴. Именно в этих

* Эта способность может считаться постоянной, если степень закрытия поверхности ад-атомами очень мала.

работах была впервые учтена и концентрация комплексообразователя S_B . Однако предпосылки для вывода такого уравнения были заложены еще Батлером⁸, который первым рассмотрел кинетическую сущность равновесного потенциала, воспользовавшись представлением о механизме перехода ионов через границу металл — раствор. Эрдей-Груз и Фольмер³ на примере водородного перенапряжения ввели множитель α , называемый теперь коэффициентом перехода, а несколько позже обратили внимание на роль свойств металлической поверхности в кинетике роста кристаллов и образования кристаллических зародышей. Эти свойства и учитываются в уравнении (2. 39) множителем c_M . Сходная по смыслу величина содержится в выкладках Есина⁴⁸ и более поздней работе Одюбера⁴⁹. Лошкарев и Есин⁵⁰, обсуждая влияние процесса образования зародышей на перенапряжение перехода, также пришли к уравнению типа (2. 39). Несколько более простые соотношения без учета c_M вывели Ройтер, Юза и Полуян⁵¹, а также Лоренц⁵².

При чистом перенапряжении перехода, когда величины c_M , c_0 и c_B не зависят от плотности тока, уравнению (2. 39) можно придать более наглядную форму, введя плотность тока обмена i_0 . При равновесном потенциале $i_+ = |i_-| = i_0$, а $i = i_+ + i_- = 0$. Решая (2. 38а) и (2. 38б), для частного случая $\varepsilon = \varepsilon_0$ найдем:

$$i_0 = k_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon_0} = k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2. 40)$$

Подставляя эти выражения в (2. 39) и вводя величину перенапряжения $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$, получим следующее важное соотношение:

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right) \quad (2. 41)$$

От уравнения (2. 15) оно отличается наличием *валентности перехода* z . Это уравнение для частного случая при $\alpha = 0,5$ было использовано Ройтером, Юзой и Полуяном⁵¹ и в общем виде — Лоренцом⁵², Геришером^{2, 47} и Феттером¹⁴. В. В. Лосев⁵³, работая с электродом $Zn(Hg)/Zn^{2+}$ (см. § 160) и используя меченый цинк ⁶⁵Zn, получил непосредственное экспериментальное доказательство того, что электродный ток i действительно складывается из составляющих i_+ и i_- и описывается уравнением (2. 41).

Основными величинами, которые определяют зависимость электродного тока от перенапряжения, здесь, как и для окислительно-восстановительных электродов, оказываются ток обмена i_0 и коэффициент перехода α . Валентность перехода, как правило, известна. На рис. 53 изображена зависимость величины i/i_0 от

η при $\alpha = 0,5$ (т. е. при симметричных анодной и катодной ветвях), но при различных значениях z [см. ур. (2. 41)].

На рис. 54 также представлена связь плотности тока с перенапряжением при $\alpha = 0,5$ и различных значениях z . Но на этот раз i выражено в произвольных единицах, и выбраны примеры с таким значением тока обмена, чтобы у всех кривых при равновесном потенциале был один и тот же наклон. Это значит, что

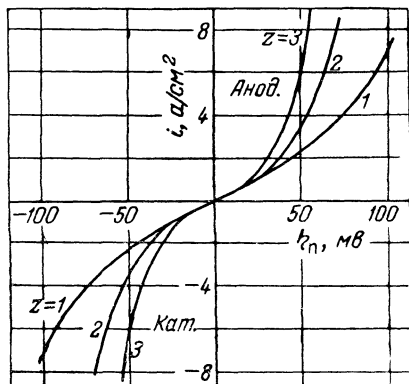
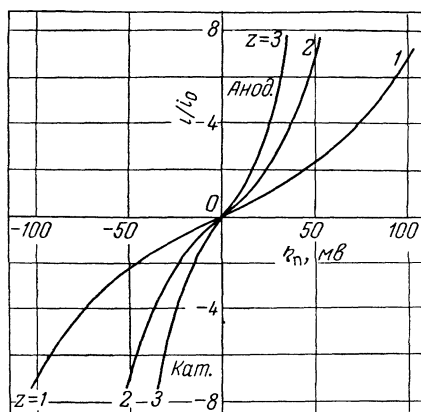


Рис. 53. Зависимость перенапряжения перехода металлических ионов η_{II} от плотности тока i (за единицу принята плотность тока обмена i_0) при $\alpha=0,5$ и различных значениях валентности перехода z (числа на кривых).

Рис. 54. Зависимость перенапряжения ионного перехода от плотности тока при $\alpha=0,5$, одинаковом сопротивлении перехода $d\eta/di$ и разных значениях валентности перехода z (числа на кривых).

у всех трех электродов одинаково поляризационное сопротивление $(d\eta/di) \eta = 0$ (см. § 54). Как видно из рисунка, кривые в этом случае совпадают только в начале, а затем при одинаковом возрастании плотности тока увеличение перенапряжения оказывается тем меньше, чем больше валентность перехода металлических ионов z .

Уравнение (2. 41) можно представить еще и в таком виде:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} \cdot \left(1 - e^{-\frac{z F}{RT} \eta}\right) = -i_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \cdot \left(1 - e^{\frac{z F}{RT} \eta}\right) \quad (2. 42)$$

При больших анодных или катодных перенапряжениях, когда $|\eta| \gg RT/zF$, уравнения (2. 41) и (2. 42) упрощаются. В уравнении (2. 41), в зависимости от знака протекающего тока, либо первый, либо второй член суммы становится близким к нулю.

Соответственно в уравнении (2. 42) становится практически равным единице член, который заключен в скобки в первом или втором варианте этого равенства. Так, при больших анодных перенапряжениях:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta}$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (2. 43a)$$

$$(\eta = a + b \lg i)$$

при больших катодных перенапряжениях:

$$i = -i_0 e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta}$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln |i| \quad (2. 43б)$$

$$(\eta = a + b \lg |i|)$$

Итак, перенапряжение перехода ионов, которое можно наблюдать на электродах типа Me/Me^{z+} , тоже подчиняется уравнениям Тафеля $\eta = a + b \lg i$ и выражается прямыми в координатах $\eta - \lg i$. Существенный интерес представляет наклон этих прямых $b = 2,303 RT/\alpha z F$ или $b = -2,303 RT/(1-\alpha) z F$. Для температуры 25°C эти соотношения можно записать в виде $b = 59,2/\alpha z$ и $b = -59,2/(1-\alpha) z$ мв. Зная наклон, можно найти произведение αz . Продолжение тафелевских прямых до $\eta = 0$ позволяет графически определить логарифм тока обмена (точно так же, как и для окислительно-восстановительных электродов). В связи с этим следует подчеркнуть, что если для суммарного электродного тока уравнения (2. 43а, б) являются приближенными выражениями, справедливыми только при больших перенапряжениях, то для анодной и катодной составляющих того же тока — это выражения точные, независимо от величины перенапряжения: $i_+ = i_0 \cdot e^{\alpha z F \eta / RT}$ и $i_- = -i_0 \cdot e^{-(1-\alpha) z F \eta / RT}$. Поделив их друг на друга, получим равенство

$$\frac{i_+}{i_-} = -e^{\frac{z F}{RT} \eta} \quad (2. 44)$$

которое аналогично уравнению (2. 17) и в общем виде выведено Гориуги и Икушима²⁰.

в) Перенапряжение перехода на ионно-металлическом электроде с учетом ζ -потенциала

Если ζ -потенциалом пренебречь нельзя, то в уравнения (2. 38 а, б), (2. 39) и (2. 40) вместо объемных концентраций c_0 и c_B необходимо подставить фактические концентрации на границе плотной и диффузной частей двойного слоя c'_0 и c'_B , которые определяются уравнением (2. 18а, б). В то же время вместо потенциала ε в уравнения, связывающие плотность тока с потенциалом, должна быть подставлена величина $\varepsilon - \zeta$ (см. § 49г). Тогда вместо (2. 38а) получим

$$i_+ = k_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{-\frac{z_B F}{RT} \zeta} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} (\varepsilon - \zeta)} = k_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} \zeta} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 45а)$$

а вместо (2. 38б)

$$i_- = -k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} \zeta} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 45б)$$

Здесь $z = z_0 - z_B$; z — зарядность переходящего иона Me^{z+} (валентность перехода); z_0 — аналогичная характеристика комплекса S_0 ; z_B — комплексообразователя S_B .

Из уравнений (2. 45а, б) можно найти электродный ток $i = i_+ + i_-$:

$$i = e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} \zeta} \cdot \left[k_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \varepsilon} \right] \quad (2. 46)$$

Уравнение (2. 46) представляет собой уточненный вариант уравнения (2. 39), в котором учитывались только члены, заключенные здесь в квадратные скобки. При равновесии, когда $\varepsilon = \varepsilon_0$, а $\zeta = \zeta_0$, из уравнения (2. 46) получают выражения для величины плотности тока обмена:

$$i_0 = k_+ \cdot c_M \cdot c_B \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} \zeta_0} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon_0} = k_- \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} \zeta_0} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2. 47)$$

Комбинируя (2. 46) и (2. 47), получим вместо уравнения (2. 41) выражение

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} (\zeta - \zeta_0)} \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 48)$$

Если ζ -потенциал невелик, как это бывает при значительных концентрациях постороннего электролита*, то емкость диффузной

* Или вообще при значительной ионной силе раствора, независимо от того, какими компонентами она создается. (Прим. перев.)

части двойного слоя C_d от потенциала почти не зависит. Тогда, согласно уравнению (2. 25), $\zeta - \zeta_0 \approx (C_{дв}/C_d)\eta$, где $C_{дв}$ — суммарная емкость двойного слоя. Соответственно, по аналогии с (2. 26), получим:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha^* z F}{R T} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha^*) z F}{R T} \eta} \right]$$

$$\alpha^* = \alpha \left[1 - \left(1 + \frac{z_B}{\alpha z} \right) \frac{C_{дв}}{C_d} \right] \quad (2. 49)$$

где α^* — эффективный коэффициент перехода.

Комплексообразователь S_B редко бывает представлен катионами. Чаще — это анионы или нейтральные частицы [например, $(CN^-)_x$, $(OH^-)_x$, $(H_2O)_x$, $(NH_3)_x$ и т. д.]. Поэтому, как правило, $z_B/\alpha z \leq 0$. Соответственно для 1,1-валентного электролита с концентрацией 1 моль/л и соотношением $C_{дв}/C_d \approx 1/40$ (см. пример в § 49г) ошибка при замене действительного коэффициента α экспериментально найденной величиной α^* составляет обычно менее 2—3%.

§ 52. Перенапряжение перехода на ионно-металлическом электроде при наложении предшествующей или последующей химической реакции

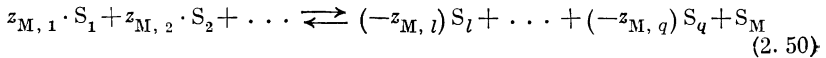
а) Перенапряжение перехода без учета ζ -потенциала

Применительно к окислительно-восстановительным электродам в § 50 уже отмечалось, что компоненты S_B и S_O , участвующие в реакции перехода $S_B + S_M \rightleftharpoons S_O$, не всегда представляют собой те комплексы и комплексообразователи S_j , которые мы легко обнаруживаем в растворе и которые фигурируют в суммарной электродной реакции. Часто фактические компоненты реакции перехода присутствуют в растворе в очень малых количествах, но, поскольку они находятся в равновесии с остальными веществами, их концентрация, по законам химического равновесия, оказывается заданной концентрациями этих веществ.

При достаточной концентрации постороннего электролита, когда коэффициенты активности компонентов S_O и S_B практически постоянны, для этих компонентов, как и в случае окислительно-восстановительных электродов, справедливы равенства (2. 29а) и (2. 29б). Но в дополнение к ним при ионном переходе необходимо* учитывать еще величину c_M [см. ур. (2. 39)]. Ад-атомы S_M

* Особенно в жидких металлических сплавах

тоже могут находиться в равновесии с основными веществами S_j . Такое равновесие в общем виде выражается суммарной реакцией



По закону действия масс из этого уравнения следует

$$K'_M = a_M \prod a_j^{-z_{M, j}} \quad (2. 51)$$

Откуда при постоянном коэффициенте активности найдем:

$$c_M = K_M \prod c_j^{z_{M, j}} \quad (2. 52)$$

Особенность реакции (2. 50) состоит в том, что участвующие в ней вещества S_j , т. е. вещества, по которым она имеет порядок, отличный от нуля, в большинстве своем находятся в металле. На концентрацию компонентов S_0 и S_B они в таком случае не влияют, и, значит, порядок соответствующих двух реакций по этим веществам равен нулю (т. е. для этих веществ $z_{0, j} = 0$; $z_{B, j} = 0$; $z_{M, j} \neq 0$). В качестве таких веществ могут иногда выступать молекулярные соединения, которые переходящий металл образует с другими компонентами сплава. Возможен случай, когда в металлической фазе переходящий металл существует, скажем, в виде димера (Me_2^{2+}), а его ад-атом представляет собой мономер. Тогда в соответствии с (2. 52) $c_M = K_M c_{Me}^{1/2}$, и порядок электрохимической реакции по металлу $z_{M, Me} = 0,5$. Иногда, наоборот, переходят через фазовую границу димерные ионы Me_2^{2+} (например, Hg_2^{2+}), а внутри фазы они распадаются до мономерных Me^{2+} . В этом случае при наличии равновесия между обеими формами $c_M = K_M c_{Me}^2$ и, соответственно, $z_{M, Me} = 2$.

Сказанное не исключает, впрочем, и той возможности, что комплексы, в составе которых поверхностные ионы металла переходят фазовую границу, образуются с участием каких-нибудь нейтральных компонентов раствора. Равновесие, предшествующее реакции перехода или следующее за ней, надо учитывать и здесь*.

Подставляя уравнения (2. 29 а, б) в (2. 39), найдем плотность электродного тока

$$i = k_+ \cdot K_M \cdot K_B \cdot \prod c_i^{z_{M, j} + z_{B, j}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \epsilon} - k_- \cdot K_0 \cdot \prod c_j^{z_{0, j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \epsilon} \quad (2. 53)$$

* Такое равновесие можно рассматривать как адсорбционное.

Величины $z_{M,j} + z_{B,j}$ выступают в этой записи как *порядки анодной*, а $z_{O,j}$ — как *порядки катодной реакции* по веществам S_j^* . Понятие о порядках электрохимических реакций, первоначально введенное Феттером для окислительно-восстановительных электродов^{7, 16}, было распространено на ионно-металлические электроды Гершером^{2, 47}, который вывел уравнение, аналогичное (2. 53), и проверил его экспериментально.

Плотность тока обмена при избытке постороннего электролита ($\zeta = 0$) выражается уравнением

$$i_0 = k_+ \cdot K_M \cdot K_B \cdot \prod c_j^{z_{M,j} + z_{B,j}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon_0} = k_- \cdot K_0 \prod e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2. 54)$$

Следовательно, уравнение (2. 41), связывающее плотность электродного тока с плотностью тока обмена, перенапряжением и коэффициентом перехода, остается в рассмотренном случае полностью справедливым.

б) Перенапряжение перехода с учетом ζ -потенциала

При наличии ζ -потенциала концентрация c'_j любого из компонентов на границе диффузной и плотной частей двойного слоя определяется соотношением

$$c'_j = c_j \cdot e^{-\frac{z_j F}{RT} \zeta} \quad (2. 55)$$

где c_j — концентрация того же компонента в объеме раствора [ср. ур. (2. 18 а, б)].

Это соотношение вытекает из постоянства электрохимического потенциала каждого компонента $\eta_j = \mu_j + z_j F\varphi$ в пределах всей толщины диффузного слоя**. Компоненты S_O и S_B не являются исключением из общего правила, ибо, согласно уравнению (2. 27б), они всегда находятся в химическом равновесии с остальными веществами. Следовательно, в пределах всего диффузного слоя $\eta_O = \mu_O + z_O F\varphi = \text{const}$ и $\eta_B = \mu_B + z_B F\varphi = \text{const}$. А это

* Как уже упоминалось, порядки реакции $z_{M,j}$ и z_B по одному и тому же компоненту редко одновременно отличаются от нуля. Либо $z_{B,j} \neq 0$ и тогда $z_{M,j} = 0$, либо наоборот.

** Такое равновесное распределение обязательно должно иметь место, когда, как в рассматриваемых случаях, все сопротивление процесса падает на долю реакции перехода, а омическое и диффузионное сопротивление пограничного слоя электролита можно считать равным нулю. (Прим. перев.)

значит, что и для них уравнения (2.18а, б) тоже справедливы:

$$c'_0 = c_0 \cdot e^{-\frac{z_0 F}{RT} \zeta} \quad (2.56a)$$

$$c'_B = c_B \cdot e^{-\frac{z_B F}{RT} \zeta} \quad (2.56б)$$

Подставляя сюда значения c_0 и c_B из (2.29а, б), найдем:

$$c'_0 = K_0 \cdot \prod c_j^{z_0, j} \cdot e^{-\frac{z_0 F}{RT} \zeta} \quad (2.57a)$$

$$c'_B = K_B \cdot \prod c_j^{z_B, j} \cdot e^{-\frac{z_B F}{RT} \zeta} \quad (2.57б)$$

Концентрация c_M от ζ -потенциала может и не зависеть*.

Подставим теперь уравнения (2.57а, б) и (2.52) в (2.39) и получим выражение для плотности электродного тока

$$i = k_+ \cdot K_M \cdot K_B \cdot \prod c_j^{z_M, j + z_B, j} \cdot e^{-\frac{z_B F}{RT} \zeta} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} (\varepsilon - \zeta)} - \\ - k_- \cdot K_0 \cdot \prod c_j^{z_0, j} \cdot e^{-\frac{z_0 F}{RT} \zeta} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} (\varepsilon - \zeta)} \quad (2.58)$$

При $\zeta = 0$ уравнение переходит в (2.53). Если использовать, как в § 51г, соотношение $z_0 = z_B + z$, то (2.58) принимает вид:

$$i = e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} \zeta} \cdot \left[k_+ \cdot K_M \cdot K_B \prod c_j^{z_M, j + z_B, j} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} - \right. \\ \left. - k_- \cdot K_0 \cdot \prod c_j^{z_0, j} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon} \right] \quad (2.59)$$

Выражение, заключенное здесь в квадратные скобки, полностью совпадает с правой частью уравнения (2.53). Таким образом, влияние ζ -потенциала на кинетику процесса при наличии предшествующего или последующего химического равновесия ничем принципиально не отличается от его влияния в простейшем случае, рассмотренном ранее [см. ур. (2.46)].

* Строго говоря, со стороны металла тоже должен существовать некоторый слой объемного заряда, аналогичный диффузной части двойного слоя в электролите. Создаваемый им потенциал ζ_M может влиять на c_M . В металле, где концентрация носителей заряда достигает 10^2 моль/л и выше, этим влиянием можно пренебречь, но в полупроводнике оно может быть весьма велико.

Пользуясь уже известными приемами, найдем из уравнения (2. 59) плотность тока обмена:

$$i_0 = e^{-\frac{(z_B + \alpha_z) F}{RT} \zeta_0} \cdot k_+ \cdot K_M \cdot K_B \prod c_j^{z_M, j + z_B, j} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon_0} =$$

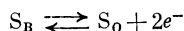
$$= e^{-\frac{(z_B + \alpha z) F}{RT} \zeta_0} \cdot k_- \cdot K_0 \cdot \prod c_j^{z_0, j} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2. 60)$$

Уравнения (2. 59) и (2. 60) вновь приводят к уравнению (2. 48), в котором при известной разности $(\zeta - \zeta_0)$ для соотношения между током и перенапряжением определяющими являются величины i_0 и α . Действительным оказывается и уравнение (2. 49), содержащее «эффективный коэффициент перехода» α^* . Итак, наложение предшествующего или последующего химического равновесия совершенно не изменяет общей формы уравнений перенапряжения ионного перехода, в которых используются величины коэффициента перехода и плотности тока обмена.

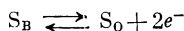
§ 53. Перенапряжение перехода при нескольких последовательных реакциях

До сих пор мы рассматривали перенапряжение на электродах, где протекает только одна реакция перехода $S_B \rightleftharpoons S_0 + e^-$. Если, однако, в суммарной электродной реакции участвует несколько носителей заряда (электронов), то проникновение их через двойной слой может происходить в результате нескольких реакций перехода, следующих одна за другой. Электродная реакция идет тогда через промежуточное образование некоторого вещества S_m , которое по степени окисленности находится между S_0 и S_B .

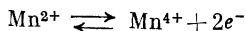
Так, на электроде Tl^{3+}/Tl^+ суммарная электродная реакция выражается уравнением $Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{3+} + 2e^-$. Фактически она идет в две стадии⁵⁴: $Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{2+} + e^-$ и $Tl^{2+} \rightleftharpoons Tl^{3+} + e^-$. Ион Tl^+ играет здесь роль компонента S_B , ион $Tl^{3+} - S_0$, а ион $Tl^{2+} - S_m$. В общем виде такой механизм электродной реакции выражается схемой:



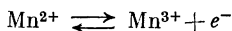
Этот механизм не является единственно возможным. Некоторые реакции с аналогичным суммарным уравнением могут протекать и по другой схеме:



Этот второй вариант был установлен для окислительно-восстановительного электрода $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, где реакция



слагается из ступеней^{39, 42}:



и



Оба пути протекания реакции приводят к одинаковому суммарному результату. Однако в первом случае электроны, участвующие в процессе, пересекают межфазную границу в результате *двух различных* реакций перехода, а во втором это достигается путем повторения *одной и той же* реакции перехода*. Для последнего случая справедливо все, что говорилось в § 50, поэтому специально обсуждать его нет необходимости. Здесь мы рассмотрим механизм протекания электронного процесса по первому пути, который был подробно исследован Феттером¹⁵.

Каждая из сопряженных реакций перехода может характеризоваться своей плотностью тока обмена и своим коэффициентом перехода, и обе пары этих величин необходимо учитывать при вычислении суммарного перенапряжения перехода. Для реакции перехода между промежуточной и восстановленной формами будем обозначать эти величины символами $i_{0, \text{в}}$ и $\alpha_{\text{в}}$, а для перехода между промежуточной и окисленной формами — символами $i_{0, \text{о}}$ и $\alpha_{\text{о}}$.

Поскольку речь пойдет о чистом перенапряжении перехода, концентрации $c_{\text{о}}$ и $c_{\text{в}}$ должны, как и раньше, считаться независимыми от плотности тока. Однако концентрация c_m при изменениях тока или перенапряжения должна меняться так, чтобы в стационарном режиме образование и потребление частиц S_m в двойном слое всегда были друг другу равны. Это значит, что в общем случае S_m не находится в термодинамическом равновесии ни с $S_{\text{о}}$, ни с $S_{\text{в}}$.

Положив в основу дальнейшего вывода именно стационарный режим протекания процесса, оговорим несколько дополнительных условий. Будем считать, что скорость установления равновесия как между компонентами S_m и $S_{\text{о}}$, так и между S_m и $S_{\text{в}}$ настолько мала, что в расчетах ею можно вообще пренебречь. Примем, далее, что стационарная концентрация c_m в двойном слое

* При этом S_m , вопреки принятым в остальных местах обозначениям, в уравнении реакции перехода является окисленной формой вещества. (Прим. перев.)

и равновесная концентрация c_m в растворе тоже весьма незначительны, а определяемая их разностью скорость диффузии частиц S_m (к поверхности или от нее) на фоне электродного тока i совершенно незаметна. В сумме перечисленные условия означают, что считаться нужно только с электрохимическим потреблением и образованием частиц S_m . С целью упрощения проведем вывод только для случая, когда вследствие большого избытка постороннего электролита $\zeta = 0$ (как в § 49б и § 51б).

В соответствии с уравнением (2. 13) для реакций (2. 61а, б) можно записать:

$$\frac{1}{2} i = +k_B \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha_B F}{RT} \varepsilon} - k_B \cdot c_m \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_B) F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 62a)$$

$$\frac{1}{2} i = +k_O \cdot c_m \cdot e^{\frac{\alpha_O F}{RT} \varepsilon} - k_O \cdot c_O \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_O) F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 62б)$$

где i — суммарный электродный ток, который при оговоренных условиях распределяется поровну между обеими последовательными ступенями (на долю каждой приходится $i/2$).

Из этих уравнений можно, как обычно, найти плотность тока обмена для каждой из стадий:

$$i_{0, B} = +k_B \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha_B F}{RT} \varepsilon_0} = k_B \cdot c_m \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_B) F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2. 63a)$$

$$i_{0, O} = k_O \cdot c_O \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_O) F}{RT} \varepsilon_0} = +k_O \cdot c_m \cdot e^{-\frac{\alpha_O F}{RT} \varepsilon_0} \quad (2. 63б)$$

где c_m — равновесная концентрация при $\varepsilon = \varepsilon_0$, т. е. термодинамически вполне определенная величина.

Обычная комбинация уравнений (2. 62а, б) и (2. 63а, б) с введением величины перенапряжения $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ дает:

$$\frac{1}{2} i = i_{0, B} \left[e^{\frac{\alpha_B F}{RT} \eta} - \frac{c_m}{c_B} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_B) F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 64a)$$

$$\frac{1}{2} i = i_{0, O} \left[\frac{c_m}{c_O} \cdot e^{\frac{\alpha_O F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_O) F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 64б)$$

Если теперь обе части уравнения (2. 64а) умножить на $i_{0, O} \cdot e^{\frac{\alpha_O F \eta}{RT}}$, а обе части уравнения (2. 64б) — на $i_{0, B} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_B) F \eta}{RT}}$

и затем сложить полученные уравнения, то члены, содержащие c_m/\bar{c}_m , взаимно уничтожатся:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} i \left[i_{0,0} \cdot e^{\frac{\alpha_0 F}{RT} \eta} + i_{0,B} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_B) F}{RT} \eta} \right] = \\ = i_{0,B} \cdot i_{0,0} \left[e^{\frac{(\alpha_B + \alpha_0) F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(2-\alpha_B - \alpha_0) F}{RT} \eta} \right] \end{aligned} \quad (2.65)$$

и можно получить следующее выведенное Феттером соотношение:

$$\begin{aligned} i = 2i_{0,B} \cdot e^{\frac{\alpha_B F}{RT} \eta} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{2F}{RT} \eta}}{1 + \frac{i_{0,B}}{i_{0,0}} e^{-\frac{(1+\alpha_0 - \alpha_B) F}{RT} \eta}} = \\ = -2i_{0,0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_0) F}{RT} \eta} \cdot \frac{1 - e^{\frac{2F}{RT} \eta}}{1 + \frac{i_{0,0}}{i_{0,B}} e^{\frac{(1+\alpha_0 - \alpha_B) F}{RT} \eta}} \end{aligned} \quad (2.66)$$

Обе формы этого выражения совершенно равноправны, но первая несколько удобнее для анодного тока ($i > 0$, $\eta > 0$), а вторая — для катодного ($i < 0$, $\eta < 0$).

При больших анодных перенапряжениях, когда $\eta \gg (RT/F) \times \ln \frac{i_{0,B}}{i_{0,0}}$, уравнение (2.66) переходит в выражение

$$i = 2i_{0,B} \cdot e^{\frac{\alpha_B F}{RT} \eta} \quad (2.67)$$

а при больших катодных перенапряжениях, когда $|\eta| \gg (RT/F) \times \ln \frac{i_{0,0}}{i_{0,B}}$, оно переходит в выражение

$$i = -2i_{0,0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_0) F}{RT} \eta} \quad (2.68)$$

Таким образом, при больших анодных перенапряжениях определяющими оказываются величины $i_{0,B}$ и α_B , характерные для перехода между промежуточной и восстановленной формами, а при больших катодных перенапряжениях — наоборот — величины $i_{0,0}$ и α_0 , характерные для перехода между окисленной формой S_0 и промежуточной S_M . Логарифм плотности тока i в этих случаях связан с перенапряжением линейным уравнением Тафеля с угловым коэффициентом, равным, соответственно, $\alpha_B F/RT$ или $(1 - \alpha_0) F/RT$. Продолжение первой из этих тафелевских прямых до

пересечения с осью токов, т. е. до $\eta = 0$, дает величину $\lg 2i_{0, в}$. Аналогичная экстраполяция второй прямой — величину $\lg 2i_{0, о}$. Эти две точки пересечения в общем случае не совпадают, и такое несовпадение «анодного» и «катодного» токов обмена можно рассматривать как критерий существования двух различных реакций перехода, следующих одна за другой. Когда один из токов обмена значительно больше другого, на тафелевских прямых при некотором критическом значении перенапряжения наблюдается излом с изменением наклона. Так, при $i_{0, в} \gg i_{0, о}$ электродный ток в области не слишком высоких анодных перенапряжений [когда $(RT/2F) \ll \eta \ll (RT/F) \ln \frac{i_{0, в}}{i_{0, о}}$] выражается приближенным уравнением

$$i = 2i_{0, о} \cdot e^{\frac{(1+\alpha_0)F}{RT} \eta} \quad (2.69)$$

С возрастанием перенапряжения это уравнение, в конце концов, переходит в (2.67).

Аналогично при $i_{0, о} \gg i_{0, в}$ не слишком высоким перенапряжениям [$RT/2F \ll |\eta| \ll (RT/F) \ln (i_{0, о}/i_{0, в})$] соответствует уравнение

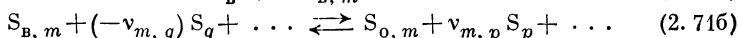
$$i = -2i_{0, в} \cdot e^{-\frac{(2-\alpha_в)F}{RT} \eta} \quad (2.70)$$

а большим — уравнение (2.68).

Для уравнений (2.69) и (2.70) характерно, что «видимый» коэффициент перехода имеет в них значение от 1 до 2.

Наличие перелома на анодной и катодной тафелевских прямых тоже является признаком протекания электродной реакции через две различные реакции перехода. Дополнительным признаком является то, что «анодные» и «катодные» коэффициенты перехода: $\alpha_a = \alpha_b$ и $\alpha_k = 1 - \alpha_o$, в сумме, как правило, не дают единицы: $\alpha_a + \alpha_k = 1 + \alpha_b - \alpha_o \neq 1$ (поскольку в общем случае $\alpha_b \neq \alpha_o$). Эти соотношения будут проиллюстрированы на примерах хингидронного и Tl^{3+}/Tl^+ -электродов в экспериментальной части (гл. IV).

Механизм протекания двух следующих друг за другом реакций перехода может быть и сложнее, чем это показано в уравнениях (2.61а, б). Более общей могла бы быть схема:



где $S_{b, m}$ и $S_{o, m}$ — два различных вещества, между которыми при протекании тока успевает установиться равновесие.

Соотношения в этом случае получаются достаточно простыми, если стехиометрические коэффициенты при $S_{o, m}$ и $S_{в, m}$ в уравнении (2. 71б) одинаковы. Тогда, подобно равенствам (2. 27), (2. 28) и (2. 29), следует:

$$c_{в, m} = c_{o, m} \frac{1}{K_m} \cdot \prod c_j^{v_{m, j}} \quad (2. 72)$$

Здесь K включает в себя коэффициенты активности $\gamma_j = a_j/c_j$.

Для соотношения между током и потенциалом можно вновь воспользоваться уравнениями (2. 62). Только в (2. 62а) вместо $-k_{в} \cdot c_m$ нужно подставить

$$-k_{в} \cdot c_{в, m} = -k_{в} \frac{1}{K_m} \cdot \prod c_i^{v_{m, i}} c_{o, m} = -k_{в}^* \cdot c_{o, m} \quad (2. 73)$$

а в (2. 62б) — вместо c_m — величину $c_{o, m}$.

Общая форма уравнений (2. 62) при этом не изменяется. Сохраняется и уравнение (2. 63). Коэффициент $-k_{в}^*$ в случае чистого перенапряжения перехода остается независимой от тока величиной, на которую влияют только некоторые концентрации c_j . Уравнения с (2. 64) по (2. 70) при учете равновесия (2. 71б) тоже остаются действительными. Они сохраняют свою форму и в том случае, если концентрации веществ S_o и $S_{в}$ определяются каким-либо предшествующим или последующим химическим равновесием, так что приходится учитывать закон действия масс [см. ур. (2. 29а, б) § 50 и 52].

§ 54. Сопротивление перехода

а) Сопротивление перехода при постоянном токе

В предыдущих параграфах (с § 49 по § 53) было показано, что при малых перенапряжениях, когда $|\eta| \ll RT/zF$, связь между током и перенапряжением перехода приблизительно линейна. Эта пропорциональность, впервые отмеченная Батлером⁸, позволяет формально ввести величину электрического «сопротивления перехода»⁵⁵ $R_{\Pi} = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i=0}$. Сопротивление перехода представляет собой одно из частных значений более общего понятия «поляризационного сопротивления»⁵⁶ $R_{\text{пол}} = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i=0}$, справедливое, когда мы имеем дело с чистым сопротивлением перехода. Другими частными случаями поляризационного сопротивления могут быть *сопротивление реакции* R_p (§ 71) или *сопротивление диффузии* R_d (§ 61), о которых еще будем говорить.

Производная тока по перенапряжению, которую можно найти из уравнений (2. 15), (2. 23), (2. 41) или (2. 48), сильно упрощается, когда $\eta = 0$ и $i = 0$. Если учесть величину * $\frac{d\Delta\xi}{d\eta}$, то для $R_{\Pi} = 1 / \left(\frac{di}{d\eta} \right)$ получится^{42, 57-59}

$$R_{\Pi} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} \quad (2. 74)$$

Характерно, что R_{Π} не зависит от величины α и определяется только плотностью тока обмена и валентностью перехода. В окислительно-восстановительных системах, где переходит электрон, эта валентность всегда равна единице. Уравнение типа (2. 23), как показал Гершер⁶⁰, не является единственным, из которого вытекает уравнение (2. 74). Для получения такого результата достаточно существования весьма общей функциональной связи: $i = k_o \cdot a_o \cdot F(\varepsilon) - k_v \cdot a_v \cdot f(\varepsilon)$. Поэтому из сопротивления перехода (при $i = 0$) можно найти плотность тока обмена, даже не зная конкретной зависимости между перенапряжением и плотностью тока.

Феттер¹⁵ вывел общую и притом простую формулу сопротивления перехода для окислительно-восстановительных электродных реакций, которые складываются из n различных реакций перехода, следующих друг за другом

$$R_{\Pi} = \frac{RT}{n^2 F} \sum_1^n \frac{1}{i_{0, \nu}} \quad (2. 75)$$

Здесь символами от $i_{0, 1}$ до $i_{0, n}$ обозначены плотности тока обмена каждой из последовательных реакций перехода**.

Для окислительно-восстановительной системы, в которой $n = 2$ и последовательным реакциям перехода электронов соответствуют, как в предыдущем параграфе, токи обмена $i_{0, o}$ и $i_{0, v}$, уравнение (2. 75) принимает вид

$$R_{\Pi} = \frac{RT}{4F} \left(\frac{1}{i_{0, o}} + \frac{1}{i_{0, v}} \right) \quad (2. 76)$$

* Значения которой обязательно лежат в пределах от нуля до единицы.

** Вообще в уравнении (2. 75) вместо $1/i_{0, \nu}$ должно было бы стоять выражение $1/z_{\nu} i_{0, \nu}$ (где z_{ν} — валентность перехода для ν -ой реакции). Однако для окислительно-восстановительных электродов $z_{\nu} = 1$.

б) Сопротивление перехода при переменном токе

При быстрых изменениях плотности электродного тока перенапряжение не успевает мгновенно принимать те значения, которые соответствовали бы проходным значениям плотности тока в стационарных условиях. Чтобы изменить электродный потенциал, какое-то количество электричества всегда нужно израсходовать на перезарядку емкости двойного слоя. Возникающий в результате этого емкостный ток $i_C = C_{дв} \frac{d\epsilon}{dt}$ суммируется с током перехода $i_{п}$, который связан законом Фарадея с происходящим в системе электрохимическим превращением и который также зависит от мгновенного значения потенциала в любой данный момент, как если бы это значение было стационарным. Суммарный внешний ток $i = i_{п} + i_C$, откуда

$$C_{дв} \frac{d\eta}{dt} = i - i_{п}(\eta) \quad (2.77)$$

Это соотношение впервые было использовано Брандесом⁶¹, а затем Эрдей-Грузом, Кромей и Фольмером^{3, 62*}. Внешний ток в некоторых случаях может быть равен нулю (кривые отключения).

Если η есть чистое перенапряжение перехода, то уравнение (2.77) можно использовать для определения емкости двойного слоя $C_{дв}$. При достижении стационарного состояния $\frac{d\eta}{dt} = 0$ и $i = i_{п}(\eta)$. Однако, если по выходе на стационарный режим мгновенно изменить внешнюю плотность тока на Δi , то в первый момент окажется действительным соотношение $C_{дв} \left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0} = \Delta i$. Поэтому, определив наклон кривой $\eta = f(t)$ в момент изменения тока, можно найти емкость двойного слоя, даже не зная функции $i_{п}(\eta)$:

$$C_{дв} = \frac{\Delta i}{\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0}} \quad (2.78)$$

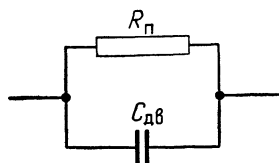


Рис. 55. Эквивалентная схема электрода с чистым перенапряжением перехода.

* Ранее измерения при переменном токе проводились Райдилом, Боуденом, О'Коннером, Баарсом⁶³. Хотя сами эти авторы и не вводили понятия о емкости двойного слоя, однако рассчитанные из их работ величины $C_{дв}$ хорошо совпадают с найденными при позднейших измерениях. Изменение потенциала после включения и выключения тока еще значительно раньше экспериментально исследовали Обербек, Прингс, Ле-Блан, Кнобе, Ньюбери⁶⁴.

При малых перенапряжениях, когда $|\eta_{\text{п}}| \ll RT/zF$, ток перехода $i_{\text{п}}$ связан с перенапряжением линейно $\eta_{\text{п}} = i_{\text{п}} \cdot R_{\text{п}}$ (см. § 54а), и тогда электрод ведет себя, как обычное омическое сопротивление, шунтированное конденсатором, имеющим емкость $C_{\text{дв}}$ (рис. 55). Такая эквивалентная схема была использована Долиным, Эршлером и Фрумкинским⁶⁷ и представляет собой частный случай общей эквивалентной схемы, обсуждавшейся Рэндлсом^{59, 65}. Ее можно использовать при определении емкости двойного слоя, сопротивления перехода и тока обмена посредством измерений при переменном токе.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ДИФФУЗИИ

§ 55. Определение понятия

Перенапряжение диффузии $\eta_{\text{д}}$ появляется, когда при прохождении тока замедляется подвод к электроду реагирующих или удаление образовавшихся веществ, участвующих в электрохимической реакции. *Если при этом все химические процессы, включая процессы кристаллизации и реакцию электронного перехода, находятся в равновесии, то наблюдается только перенапряжение диффузии*⁴². В этом случае потенциал электрода, через который проходит ток, можно вычислить с помощью уравнения Нернста для равновесных потенциалов. Разумеется, при этом нужно пользоваться величинами концентрации электролита непосредственно у поверхности электрода, а не в объеме раствора.

Итак, перенапряжение диффузии $\eta_{\text{д}}$ представляет собой разность

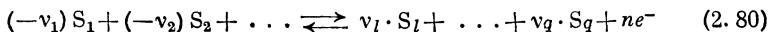
$$\eta_{\text{д}} = \epsilon'_0 - \epsilon_0 \quad (2.79)$$

между равновесным потенциалом ϵ_0 в отсутствие тока и равновесным потенциалом ϵ'_0 , который возникает при прохождении тока через электрод. Вычисляют ϵ'_0 из уравнения Нернста, подставляя в него изменившиеся вследствие прохождения тока значения концентраций c_j веществ S_j , взятые непосредственно вблизи поверхности электрода. Вещества S_j принимают участие в суммарной электродной реакции.

Это определение перенапряжения диффузии равнозначно общепринятому до последнего времени определению концентрационного перенапряжения, данному еще Нернстом⁶⁶ и Бруннером⁶⁷. Однако замедление химических реакций в растворе также приводит к изменению концентрации в приэлектродном пространстве, как это уже показано в § 47, поэтому термином концентрационное перенапряжение следует обозначать расширенное понятие, которое включает в себя все виды изменений концентрации вблизи

поверхности электрода и которое является, следовательно, суммой перенапряжения диффузии и реакции.

Чтобы получить зависимость перенапряжения диффузии η_d от изменения концентрации, необходимо еще раз рассмотреть уравнение суммарной электродной реакции (1. 46), которое справедливо как для окислительно-восстановительных электродов, так и для электродов металл/ион металла:



Стехиометрические коэффициенты положительны для окисленных веществ и отрицательны для восстановленных веществ.

Для ионно-металлических электродов вещество в левой части равенства (2. 80), например, S_1 — металл, а в правой части, например, S_l — связанный в комплекс или гидратированный ион металла в электролите. Зависимость равновесного потенциала ε_0 суммарной электродной реакции от концентрации дается уравнением Нернста (1. 47)

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \sum \nu_j \cdot \ln \bar{a}_j \quad (2. 81)$$

где \bar{a}_j — активности ($\bar{a}_j = \gamma_j \bar{c}_j$) веществ S_j в уравнении суммарной электродной реакции (2. 80).

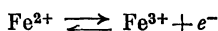
При прохождении тока концентрация c_j непосредственно у поверхности электрода вне диффузной части двойного слоя является функцией плотности тока i и времени t , т. е. $c_j = c_j(i, t) \neq \bar{c}_j$, а поэтому также и $a_j = a_j(i, t) \neq \bar{a}_j$. Следовательно, потенциал $\varepsilon'_0(i, t)$ по уравнению Нернста равен

$$\varepsilon'_0(i, t) = E_0 + \frac{RT}{nF} \sum \nu_j \cdot \ln a_j(i, t) \quad (2. 82)$$

и перенапряжение диффузии после вычитания уравнения (2. 81) из уравнения (2. 82) равно

$$\eta_d = \varepsilon'_0 - \varepsilon_0 = \frac{RT}{nF} \sum \nu_j \cdot \ln \frac{a_j(i, t)}{\bar{a}_j} \quad (2. 83)$$

Для пояснения этого уравнения рассмотрим два окислительно-восстановительных электрода. Суммарную электродную реакцию электрода Fe^{3+}/Fe^{2+} соответственно уравнению (2. 80) можно записать



где $\nu_2 = -1$; $\nu_3 = +1$ и $n = 1$.

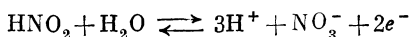
Отсюда получаем равновесный потенциал

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_3}{a_2}$$

и выражение для перенапряжения диффузии η_d

$$\eta_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_3 \bar{a}_2}{a_3 a_2} \quad (2.84)$$

Рассмотрим окислительно-восстановительный электрод $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$, для которого суммарная электродная реакция в кислом растворе запишется следующим образом:



где $\nu_{\text{HNO}_2} = -1$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -1$, $\nu_{\text{H}^+} = 3$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1$ и $n = 2$.

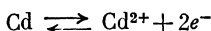
Уравнение Нернста для этой реакции можно записать

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^3 \cdot \bar{a}_{\text{NO}_3^-}}{\bar{a}_{\text{HNO}_2} \cdot \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

и перенапряжение диффузии равно

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{a_{\text{H}^+}}{\bar{a}_{\text{H}^+}} \right)^3 \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{\bar{a}_{\text{NO}_3^-}} \cdot \frac{\bar{a}_{\text{HNO}_2}}{a_{\text{HNO}_2}} \cdot \frac{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (2.85)$$

Приведем также два примера использования уравнения (2.83) для электродов типа металл/ион металла. Простым примером является электрод из амальгамы кадмия, на котором протекает суммарная электродная реакция



Уравнение Нернста для данного электрода можно записать в следующем виде:

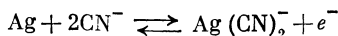
$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}}}$$

Отсюда перенапряжение диффузии η_d равно

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{\bar{a}_{\text{Cd}^{2+}}} \cdot \frac{\bar{a}_{\text{Cd}}}{a_{\text{Cd}}} \right) \quad (2.86)$$

В последнем уравнении член $a_{\text{Cd}^{2+}}/\bar{a}_{\text{Cd}^{2+}}$ связан с изменением концентрации Cd^{2+} в электролите, а член $\bar{a}_{\text{Cd}}/a_{\text{Cd}}$ — с изменением концентрации кадмия в амальгаме вблизи поверхности. На настоящем металлическом электроде, т. е. при отсутствии сплава, последний член $\bar{a}_{\text{Me}}/a_{\text{Me}}$ всегда равен 1.

Рассмотрим электрод серебро/цианид серебра, на котором протекает суммарная электродная реакция



где $\nu_{\text{Ag}} = -1$, $\nu_{\text{CN}^-} = -2$ и $\nu_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1$

Уравнение Нернста для такого электрода записывается в следующем виде:

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{Ag}} \cdot \bar{a}_{\text{CN}^-}^2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{\bar{a}_{\text{CN}^-}^2}$$

так как для чистого серебра $a_{\text{Ag}} = 1$. Следовательно, для перенапряжения диффузии получается выражение

$$\eta_{\text{д}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{\bar{a}_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}} \left(\frac{\bar{a}_{\text{CN}^-}}{a_{\text{CN}^-}} \right)^2 \quad (2.87)$$

§ 56. Перенапряжение диффузии без наложения гомогенного химического равновесия в предшествующей или последующей стадии (стационарное состояние)

а) Перенапряжение диффузии при большом избытке постороннего электролита

Нернст и Бруннер^{66, 67} предположили, что в растворе электролита, как перемешиваемом, так и покоящемся, существует практически неподвижный слой жидкости вблизи поверхности электрода, через который должны диффундировать вещества, электрохимически реагирующие на поверхности. Предположение о существовании такого *диффузионного* слоя толщиной δ было с успехом применено еще ранее Нойесом и Уитни⁶⁸ и Брунером и Толлочко⁶⁹ при исследовании скорости растворения кристаллов. Естественно, что на внешней границе диффузионного слоя всегда будет происходить некоторое выравнивание концентраций вследствие конвекции, так что представление о неподвижном слое жидкости толщиной δ , вне которого жидкость считается полностью перемешиваемой, является лишь грубым приближением. Однако такими идеализированными представлениями о диффузионном слое нужно пользоваться и в дальнейшем, так как эксперименты показывают, что это предположение весьма удобно при расчетах. Наряду с Нернстом и Бруннером большая заслуга в экспериментальном подтверждении этих представлений принадлежит Саломону⁷⁰,

а позднее Мериаму⁷¹, Габеру и Руссу⁷², Сакюру⁷³, Вейгерту⁷⁴, ван Нейму и Эдгару⁷⁵ и Вильсону и Ютцу⁷⁶. Ниже будет подробно рассмотрено истинное распределение потоков жидкости внутри диффузионного слоя и дано теоретическое обоснование вышеизложенных представлений.

Внутри диффузионного слоя толщиной δ перенос вещества S_j путем диффузии может происходить только тогда, когда имеется градиент $\frac{da_j}{d\xi}$ — активности этого вещества (ξ — расстояние от поверхности электрода). Число молей N_j вещества S_j , диффундирующего через сечение 1 см^2 за 1 сек , определяется из *I*-ого закона Фика

$$N_j = D_j \frac{dc_j}{d\xi} \quad (2.88)$$

При этом ξ является координатой, перпендикулярной к рассматриваемой плоскости. В дальнейшем всегда предполагается, что поверхность электрода плоская, а вместо активности (для простоты) берут концентрации c_j .

Все вещества S_j , участвующие в суммарной электродной реакции [см. ур. (2.80)], диффундируют через этот диффузионный слой. При этом перенос через него одного моля S_j соответствует количеству электричества nF/v_j кулонов. Следовательно, получаем выражение

$$\frac{iv_j}{nF} = -D_j \frac{dc_j}{d\xi} \quad (2.89)$$

Нужно обратить особое внимание на знак правой части уравнения (2.89). Так как стехиометрический коэффициент v_j окисленного вещества S_j в уравнении (2.80) имеет положительное значение ($v_j > 0$), то образованию этого вещества соответствует положительный, т. е. анодный, ток i , и оно должно диффундировать от поверхности электрода. Это возможно только при отрицательном значении $\frac{dc_j}{d\xi}$, т. е. при отрицательном знаке в уравнении (2.89). Наоборот, если при таком же анодном токе рассматривается восстановленное вещество S_j с отрицательным значением v_j ($v_j < 0$) в левой части уравнения (2.80), то это вещество S_j потребляется на электроде и должно диффундировать к поверхности вследствие положительного значения $\frac{dc_j}{d\xi}$. Для катодных (отрицательных) токов знаки всех величин также правильно описываются уравнением (2.89).

Так как поток вещества S_j через весь слой $0 < \xi < \delta$ должен быть равен постоянной величине iv_j/nF , если процесс протекает в стационарных условиях при отсутствии гомогенного химического равновесия, то градиент концентрации во всем слое полу-

чается линейным и равным постоянной величине $\frac{dc_j}{d\xi} = -\frac{c_j - \bar{c}_j}{\delta} = \text{const}$. Поэтому вместо уравнения (2. 89) можно также написать следующее выражение:

$$\frac{iv_j}{nF} = +D_j \frac{c - \bar{c}_j}{\delta} \quad (2. 90)$$

где \bar{c}_j — концентрация в объеме раствора, исключая диффузионный слой; c_j — концентрация непосредственно у поверхности электрода.

При движении ионов через диффузионный слой нужно учитывать также влияние электрического поля, которое появляется, например, вследствие ограниченной проводимости раствора или необходимости сохранения электронейтральности внутри диффузионного слоя. Это поле обуславливает дополнительный поток ионов, который накладывается на поток диффузии. Однако большой избыток постороннего электролита, т. е. высокая концентрация ионов, которые не участвуют в суммарной электродной реакции, в значительной степени препятствует появлению этого электрического поля в диффузионном слое, так как при таком избытке электролита становятся очень малыми числа переноса t_j реагирующих веществ S_j в уравнении (2. 80). В следующих разделах это влияние будет учтено, однако в этом разделе его можно считать столь малым, чтобы не принимать во внимание в дальнейшем.

Нами будет принято еще одно упрощение. Изменение концентрации c_j , соответственно \bar{c}_j , очень мало меняет общую концентрацию электролита, поэтому изменение коэффициента активности $\gamma_j = a_j/c_j$ оказывается столь малым, что им можно пренебречь. Тем самым оправдывается применение в дальнейшем концентраций c_j вместо активностей a_j .

Согласно уравнению (2. 90) величина градиента концентрации $(c_j - \bar{c}_j)/\delta$ пропорциональна iv_j/nFD_j , т. е. плотности тока i . На рис. 56 видно, что этот градиент концентрации не может быть равным любой величине, для него существует максимальное значение при $c_j = 0$. Этому значению градиента концентрации, равному \bar{c}_j/δ , соответствует [по ур. (2. 90)] максимальная плотность тока

$$i_{д, j} = -\frac{n}{v_j} F \frac{D_j}{\delta} \bar{c}_j \quad (2. 91)$$

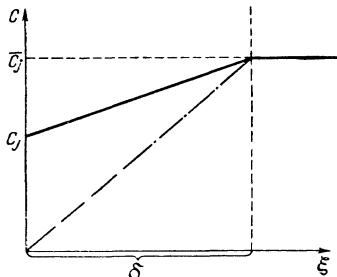


Рис. 56. Изменение концентрации в диффузионном слое с толщиной δ (идеализированная картина).

при которой раствор у поверхности электрода полностью обедняется веществом S_j ($c_j = 0$).

В суммарной электродной реакции [по ур. (2. 80)] для каждого из веществ S_j существует такая *предельная плотность тока диффузии*, которая обозначается индексом j . Эта предельная плотность тока является максимальным значением тока для данной электродной реакции. Если с помощью специальной схемы на электрод накладывают ток i больший, чем этот предельный ток $i_{д, j}$, то потенциал электрода должен измениться настолько, чтобы мог протекать другой электродный процесс с плотностью тока $i - i_{д, j}$. При некоторых условиях это приводит к значительному скачку потенциала, появление которого соответствует достижению предельного тока, о чем более подробно будет сказано ниже.

Для вычисления перенапряжения диффузии по уравнению (2. 83) нужно использовать отношение концентраций c_j/\bar{c}_j . Это отношение легко получается из уравнений (2. 90) и (2. 91)

$$\frac{i}{i_{д, j}} = \frac{\bar{c}_j - c_j}{\bar{c}_j} = 1 - \frac{c_j}{\bar{c}_j} \quad (2. 92)$$

или

$$\frac{c_j}{\bar{c}_j} = 1 - \frac{i}{i_{д, j}}$$

Последнее выражение было дано еще Бруннером⁶⁷. В нем необходимо учитывать знак величин плотностей тока i и $i_{д, j}$. Если i имеет другой знак по отношению к $i_{д, j}$, то $c_j/\bar{c}_j > 1$, т. е. концентрация вещества S_j у поверхности электрода увеличивается, в результате чего отсутствует предельный ток.

Соотношения в уравнении (2. 92) справедливы для любого из веществ S_j в уравнении электродной реакции (2. 80), поэтому после подстановки уравнения (2. 92) в уравнение (2. 83) получается выражение для общего перенапряжения диффузии, данное впервые Эйгаром и Боуденом⁷⁷

$$\eta_{д} = \frac{RT}{nF} \sum v_j \ln \left(1 - \frac{i}{i_{д, j}} \right) \quad (2. 93)$$

Для пояснения уравнения (2. 93) рассмотрим еще раз приведенные в § 55 примеры, причем во всех случаях будем предполагать наличие большого избытка постороннего электролита в растворе. Для окислительно-восстановительного электрода Fe^{3+}/Fe^{2+} с $v_2 = -1$, $v_3 = 1$ и $n = 1$ перенапряжение диффузии равно

$$\eta_{д} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\left(1 - \frac{i}{i_{д, 3}} \right)}{\left(1 - \frac{i}{i_{д, 2}} \right)} \quad (2. 94)$$

В этом уравнении $i_{д,з}$ является предельной плотностью тока при полном обеднении раствора у поверхности электрода ионами Fe^{3+} , т. е. катодной плотностью тока с отрицательным знаком. Напротив, предельная плотность тока диффузии $i_{д,2}$ является анодной плотностью тока и величиной положительной, т. е. соответствует полному обеднению раствора у поверхности электрода ионами Fe^{2+} .

Для окислительно-восстановительного электрода HNO_3/HNO_2 [см. ур. (2. 85)]

$$n=2, \quad \nu_{H^+}=3, \quad \nu_{NO_3^-}=1 \text{ и } \nu_{HNO_2}=-1$$

и из уравнения (2. 93) получаем (влияние активности воды не учитывается)

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\left(1 - \frac{i}{i_{д, H^+}}\right)^3 \left(1 - \frac{i}{i_{д, NO_3^-}}\right)}{\left(1 - \frac{i}{i_{д, HNO_2}}\right)} \quad (2. 95)$$

Здесь $i_{д, H^+} < 0$ и $i_{д, NO_3^-} < 0$, следовательно, эти величины являются катодными предельными токами, так как при положительном ν_j происходит обеднение раствора окисляющимися веществами. Наоборот, $i_{д, HNO_2}$ является положительной величиной, т. е. анодной предельной плотностью тока, так как ν_{HNO_2} имеет отрицательный знак.

На этом же примере можно иначе пояснить появление предельного тока. При протекании через электрод катодного тока $i < 0$ величины $1 - i/i_{д, H^+}$ и $1 - i/i_{д, NO_3^-}$ становятся меньше 1, а величина $1 - i/i_{д, HNO_2}$ больше 1. Если, например, при данных концентрациях H^+ и NO_3^- предельный ток по H^+ меньше предельного тока по NO_3^- ($|i_{д, H^+}| < |i_{д, NO_3^-}|$), то при $i = i_{д, H^+}$ выражение в первой скобке в уравнении (2. 95) стремится к нулю, в то время как выражение во второй скобке еще больше нуля. Таким образом, уже при условии $1 - i/i_{д, H^+} = 0$ перенапряжение диффузии равно $-\infty$, а следовательно, и фактическая предельная плотность катодного тока равна $i_{д, H^+}$. Если же $|i_{д, NO_3^-}| < |i_{д, H^+}|$, то при увеличивающемся катодном токе сначала $1 - i/i_{д, NO_3^-} = 0$ и соответственно перенапряжение диффузии опять $= -\infty$. Таким образом, на опыте измеряется самая малая предельная плотность катодного или анодного тока.

Если в электрохимическом процессе не участвуют побочные химические реакции, то путем изменения концентраций можно

определить из опытных данных все q предельных плотностей тока от $i_{д, 1}$ до $i_{д, q}$ для определенных величин концентраций. Затем можно вычислить все предельные плотности тока и для других соотношений концентраций, так как, согласно уравнению (2. 91), $i_{д, j}$ пропорционально c_j .

В качестве примера ионно-металлического электрода вместо соответствующего амальгамного электрода можно рассмотреть

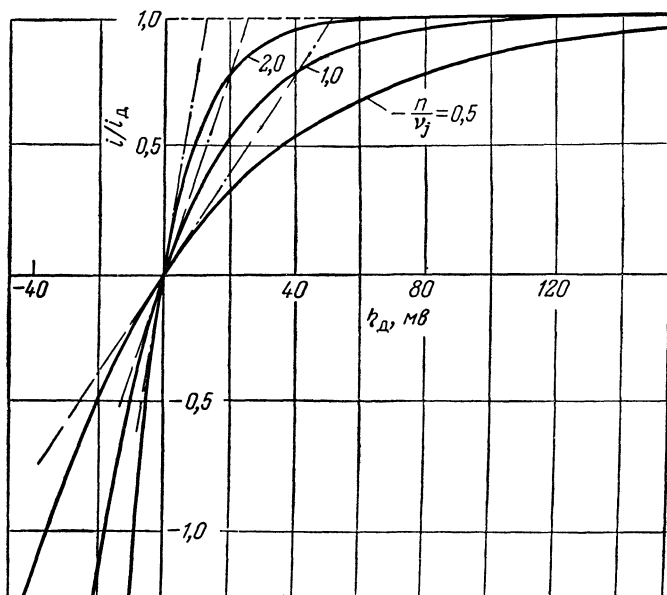


Рис. 57. Зависимость перенапряжения диффузии η_d от плотности тока i при 25°C (за единицу принята предельная плотность тока диффузии) для одного потребляемого вещества S_j и различных значений n/ν_j (числа на кривых), а также и для $|i_{д, 1}| \ll i_{д, j \neq 1}$ [по ур. (2. 93)].

электрод Cd/Cd^{2+} . Перенапряжение диффузии для этого электрода можно записать

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{c_{\text{Cd}^{2+}}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (2. 96)$$

Таким образом, здесь имеется только предельная плотность катодного тока диффузии, а для анодного процесса предельный ток отсутствует.

Для электрода серебро/цианид серебра $\nu_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1$, $\nu_{\text{CN}^-} = -2$ и $n = 1$ из уравнения (2. 93) получаем

$$\eta_{\text{д}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{\text{д}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-}}}{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{д}, \text{CN}^-}}\right)^2} \quad (2. 97)$$

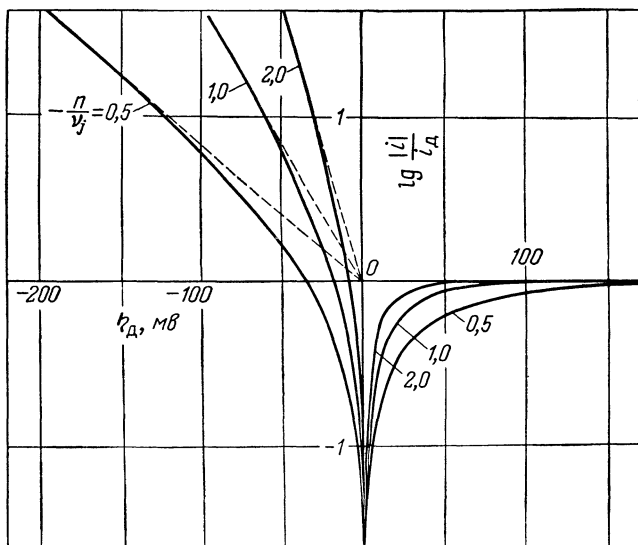


Рис. 58. Зависимость перенапряжения диффузии $\eta_{\text{д}}$ от логарифма плотности тока $\lg i$ (за единицу принята $\lg i_{\text{д}}$) для одного потребляемого вещества S_1 для различных значений n/ν_j (числа на кривых), а также и для $|i_{\text{д}, 1} \ll \ll |i_{\text{д}, j \neq 1}|$ [по ур. (2. 93) — сплошные линии и (2. 98) — пунктирные].

В этом случае существует не только катодная предельная плотность тока $i_{\text{д}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-} < 0$, но и анодная $i_{\text{д}, \text{CN}^-} > 0$.

Для процесса, скорость которого обусловлена только замедленностью диффузии, на рис. 57 представлены кривые зависимости тока от перенапряжения при различных значениях $-n/\nu_j = 0,5; 1,0; 2,0$ (в примере с кадмиевым электродом $n/\nu = +0,5$). На рис. 57 можно ясно увидеть появление предельного тока. На рис. 58 еще раз представлены те же данные в логарифмической шкале. Если рассматривать только вещество S_j , то при больших плотностях катодного тока, когда у поверхности происходит

значительное обогащение раствора веществом, т. е. для $-i/i_d \gg 1$, уравнение (2. 93) переходит в следующее:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} v_j \ln \left| \frac{i}{i_d} \right| = \frac{RT}{nF} v_j \ln |i| - \frac{RT}{nF} v_j \ln |i_d| \quad (2. 98)$$

Уравнение (2. 98) имеет вид уравнения Тафеля (2. 16) или (2. 43) $\eta = a + b \ln i$, которое, следовательно, сохраняется при некоторых условиях также для перенапряжения диффузии.

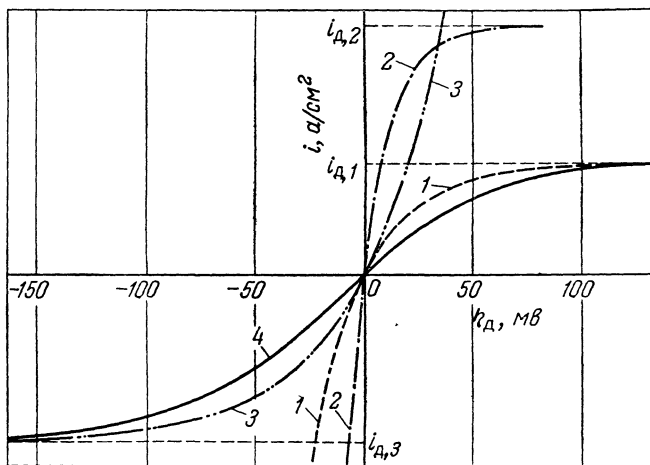


Рис. 59. Зависимость перенапряжения диффузии η_d от плотности тока при 25°C [по ур. (2. 93)] для суммарной электродной реакции $2S_1 + S_2 \rightleftharpoons 3S_3 + 2e^-$ и предельной плотности тока диффузии $i_{d,1}$, $i_{d,2}$, $i_{d,3}$:

1, 2, 3 — парциальные перенапряжения для веществ S_1 , S_2 и S_3 ;
4 — изменение суммарного перенапряжения диффузии.

Зависимость общего тока от перенапряжения диффузии при наличии нескольких диффундирующих веществ S_j с различными предельными плотностями тока $i_{d,j}$ представлена на рис. 59 в соответствии с уравнением (2. 93) для трех диффундирующих веществ S_1 , S_2 и S_3 с тремя предельными плотностями тока $i_{d,1} > 0$, $i_{d,2} > 0$ и $i_{d,3} < 0$. Суммарная электродная реакция представлена уравнением $2S_1 + S_2 \rightleftharpoons 3S_3 + 2e^-$. Пунктирные кривые изображают парциальные перенапряжения $(RTv_j/nF) \ln(1 - i/i_d)$ из уравнения (2. 93) для трех веществ S_1 , S_2 и S_3 (кривые 1, 2 и 3). Сплошная кривая получена суммированием парциальных перенапряжений для одной и той же плотности тока и соответствует изменению суммарного перенапряжения диффузии η_d .

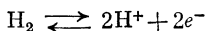
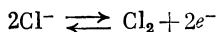
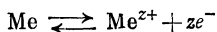
Из рисунка видно, что предельная плотность тока равна самой малой из двух анодных предельных плотностей тока $i_{д,1}$ и $i_{д,2}$. Отношения n/v_j имеют в приведенном примере следующие значения:

$$n/v_1 = -1, \quad n/v_2 = -2 \quad \text{и} \quad n/v_3 = 2/3$$

б) Перенапряжение диффузии при постоянном переносе через диффузионный слой

Как уже показано в предыдущем разделе, по Бруннеру⁶⁷, при отсутствии большого избытка постороннего электролита *наряду с движением ионов вследствие разности в активностях*, соответственно концентрациях (диффузия), необходимо учитывать *движение ионов в электрическом поле* (миграция). Общий случай электрохимического процесса при наличии как диффузии, так и миграции будет рассмотрен в следующем разделе, а здесь разберем более простой и наглядный предельный случай, когда числа переноса всех веществ S_j электродной реакции постоянны во всем диффузионном слое, хотя в нем и происходит изменение концентрации при протекании тока. Так как число переноса вещества S_j определяется выражением $t_j = u_j c_j / \sum u_i c_i$ (где u_j — подвижность вещества S_j), то его постоянство в диффузионном слое возможно только тогда, когда отношение концентраций c_j к общей ионной концентрации раствора остается постоянным. В свою очередь это возможно, если имеется лишь один бинарный электролит с ионами S_A и S_B , заряды которых равны z_A и z_B . Далее, в электрохимической реакции может принимать участие только один из двух ионов, например ион А, причем знак заряда z_A может быть как отрицательным, так и положительным.

Среди электродных реакций, в которых участвует лишь один вид ионов, могут быть названы следующие:



При протекании этих реакций в растворе могут находиться только одна бинарная соль металла (или гидроокись), хлорид (или HCl) или какая-нибудь кислота.

Движение N_j ионов в положительном направлении от поверхности электрода, выраженное в $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, через сечение, параллельное поверхности электрода, аддитивно складывается

из двух составляющих: диффузионной — $D_j \cdot \frac{dc_j}{d\xi}$ и миграционной it_j/z_jF

$$N_j = -D_j \frac{dc_j}{d\xi} + \frac{it_j}{z_jF} \quad (2.99)$$

где ξ — расстояние от поверхности электрода.

С другой стороны, в результате электродной реакции при плотности тока i на поверхности электрода разряжается N_j ионов

$$N_j = \frac{i}{nF} \nu_j \quad (2.100)$$

Из уравнений (2.99) и (2.100) получаем уравнение движения ионов по Нернсту⁷⁸

$$\frac{\nu_j i}{nF} = -D_j \frac{dc_j}{d\xi} + \frac{it_j}{z_j E} \quad (2.101)$$

Для числа переноса t_j справедливо следующее уравнение:

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} = -\frac{z_A}{z_B} \cdot \frac{D_A}{D_B} \quad (2.102)$$

которое получается на основании соотношения⁷⁸ $D_j = \lambda_j RT / |z_j| F^2$ между коэффициентом диффузии D_j и эквивалентной электропроводностью λ_j . Кроме того, так как $t_A + t_B = 1$, из неизменности соотношения t_A/t_B следует постоянство самих t_A и t_B . Следовательно, они не зависят от c и ξ , так что это постоянство выполняется до тех пор, пока соотношение λ_A/λ_B можно считать независимым от концентрации.

Так как наряду с t_j плотность тока в уравнении (2.101) также должна быть постоянной во всем диффузионном слое, то величина $\frac{dc_j}{d\xi}$ не изменяется и не зависит от c и ξ , т. е. изменение концентрации в диффузионном слое линейно. Поэтому для $\frac{dc_j}{d\xi}$ можно написать

$$\frac{dc_j}{d\xi} = -\frac{c_j - \bar{c}_j}{\delta} \quad (2.103)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

После подстановки уравнения (2.103) в уравнение (2.101) получим выражение для двух ионов А и В.

$$\frac{\nu_j i}{nF} = D_j \frac{c_j - \bar{c}_j}{\delta} + \frac{it_j}{z_j F} \quad (2.104)$$

Для ионов S_A величина $v_A \neq 0$, а для ионов S_B $v_B = 0$, так как они не участвуют в электродной реакции. При подстановке $v_B = 0$ в уравнение (2. 104) получим

$$\frac{it_B}{z_B F} = -D_B \frac{c_B - \bar{c}_B}{\delta} \quad (2. 105)$$

В связи с тем, что ионы S_B не разряжаются на поверхности электрода, в стационарном состоянии явления переноса вещества, обусловленные диффузией и движением в электрическом поле (миграцией), должны компенсировать друг друга. Тогда вещество S_B находится в термодинамическом равновесии. Таким образом, во всем диффузионном слое должно быть справедливым следующее выражение для электрохимического потенциала (сравни § 13)

$$\eta_B = \mu_B + z_B \varphi + z_B F \varphi = \bar{\mu}_B + RT \ln c_B + z_B F \varphi = \text{const}$$

При использовании в уравнении (2. 105) соотношения $D_B/t_B = -z_A D_A/z_B t_A$ из уравнения (2. 102) и условия нейтральности раствора $z_A c_A = -z_B \bar{c}_B$ получим

$$i = -\frac{z_A}{z_B} \cdot \frac{z_A F}{t_A} \cdot \frac{D_A}{\delta} (c_A - \bar{c}_A) \quad (2. 106)$$

Если уравнение (2. 104) применить к веществу А и подставить в него выражение для $it_A/z_A F$ из уравнения (2. 106), то получится следующее соотношение:

$$\frac{v_A i}{nF} = \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \frac{D_A}{\delta} (c_A - \bar{c}_A) \quad (2. 107)$$

Вследствие противоположных знаков заряда А и В величина z_A/z_B всегда имеет отрицательное значение, поэтому проще записать $-z_A/z_B$ на $|z_A/z_B|$ и записать зависимость плотности тока от концентрации у поверхности электрода в следующем виде:

$$i = \frac{n}{v_A} \left(1 + \left|\frac{z_A}{z_B}\right|\right) F \frac{D_A}{\delta} (c_A - \bar{c}_A) \quad (2. 108)$$

Здесь плотность тока в $1 + |z_A/z_B|$ раз больше, чем при избытке постороннего электролита, если сохраняется та же зависимость концентрации от расстояния ξ от поверхности электрода.

Так как предполагалось, что в электродной реакции может участвовать лишь один ион, следовательно, $n = \nu_A z_A$, и уравнение (2. 108) можно представить в несколько иной форме:

$$i = z_A F \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) \frac{D_A}{\delta} (c_A - \bar{c}_A) \quad (2. 109)$$

Уравнение (2. 109) было предложено Баарсом⁷⁹, однако еще раньше соответствующие уравнения были выведены Бруннером⁶⁷ для $z_A = 1$ (одновалентный катион) и $z_B = -n$ и Эйкенем⁸⁰ для 1,1-валентного электролита*.

Влияние электрического поля в диффузионном слое на величину тока в отсутствие постороннего электролита можно пояснить более подробно. Величина $1 + |z_A/z_B|$ показывает, во сколько раз увеличивается перенос разряжающегося вещества в отсутствие постороннего электролита по сравнению с его избытком.

Например, в 1,1-валентном электролите $1 + |z_A/z_B| = 2$, т. е. ток под влиянием поля увеличивается в 2 раза независимо от величины чисел переноса.

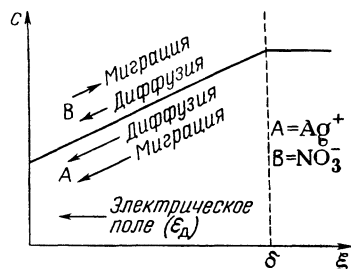


Рис. 60. Влияние электрического поля в диффузионном слое и истолкование множителя $1 + |z_A/z_B|$ в уравнениях (2. 108) и (2. 109).

Рассмотрим, например, электроосаждение серебра из раствора AgNO_3 . Вследствие электронейтральности раствора $c_A = c_B$, так что градиенты концентрации обоих ионов должны быть одинаковы. Поэтому ионы B (NO_3^-) должны двигаться к поверхности электрода со скоростью ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$), заданной длиной вектора на рис. 60 соответственно величине коэффициента диффузии. Однако так как эти ионы не осаждаются на электроде, то образуется электрическое поле, под действием которого ионы B (NO_3^-) снова уходят от поверхности с той же скоростью. Поэтому, несмотря на падение концентрации, переноса ионов B не происходит.

Вследствие того же градиента концентрации ионы A (Ag^+) диффундируют к поверхности, где происходит электрохимическая реакция (осаждение). Однако скорость движения ионов A отличается от скорости ионов B вследствие различия их коэффи-

* Вывод в работе⁷⁷ содержит числа переноса и поэтому дает неверные результаты, так как неправильно учитывает влияние поля.

циентов диффузии $D_A (\neq D_B)$. Одно и то же электрическое поле обуславливает дополнительное движение (миграцию) ионов Ag^+ к поверхности электрода, так как заряд ионов А (Ag^+) противоположен по знаку заряду ионов В (NO_3^-). Подвижности u_A и u_B зависят от коэффициентов диффузии по следующему уравнению $u_A/u_B = |z_A|D_A/|z_B|D_B$, поэтому величины векторов диффузии на рис. 60 относятся как D_A/D_B . Наоборот, отношение длин векторов миграции равно $|z_A/z_B|D_A/D_B$, так что вектор миграции для ионов А в $|z_A/z_B|$ раз меньше, чем вектор диффузии. В рассматриваемом примере $|z_A/z_B| = 1$, поэтому оба вектора равны. Так как ионы, двигающиеся к поверхности электрода под действием электрического поля, также разряжаются на нем, общий ток становится в $1 + |z_A/z_B|$ раз больше, чем при участии только одной диффузии при избытке постороннего электролита.

При $c_A = 0$ в уравнениях (2. 108) и (2. 109) плотность тока достигает максимального предельного значения, т. е. становится *предельной плотностью тока диффузии* $i_{д, А}$

$$i_{д, А} = -\frac{n}{v_A} \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) F \frac{D_A}{\delta} \bar{c}_A \quad (2. 110)$$

$$i_{д, А} = -z_A \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) F \frac{D_A}{\delta} \bar{c}_A$$

В соответствии с уравнением (2. 110) предельная плотность тока $i_{д, А}$ в рассматриваемом случае в $1 + |z_A/z_B|$ раз больше, чем в присутствии постороннего электролита. Для ионов В предельная плотность тока диффузии не проявляется, так как S_B не участвует в электродной реакции.

Из уравнений (2. 108) и (2. 109) совместно с уравнением (2. 110) вытекает соотношение (2. 92) или

$$\frac{c_A}{\bar{c}_A} = 1 - \frac{i}{i_{д, А}} \quad (2. 111)$$

В отсутствие постороннего электролита также справедливо уравнение (2. 93) для перенапряжения диффузии в упрощенной форме

$$\eta_d = \frac{RT}{z_A F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{д, А}} \right) \quad (2. 112)$$

Опытное подтверждение указанных закономерностей было получено Бруннером и Эйкенем и будет подробно разобрано в экспериментальной части.

Электрическое поле в диффузионном слое можно представить в виде разности потенциалов $\Delta\phi$, которая в дальнейшем будет рассмотрена как омическая поляризация (см. § 86). Эту разность потенциалов можно считать особым видом диффузионного потенциала ϵ_d (§ 28—33).

в) Общий случай

Общий случай перенапряжения диффузии без наложения химического равновесия в предшествующей или последующей стадии должен связать два рассмотренных выше случая, которые осуществляются при добавлении в раствор избытка постороннего электролита или при полном его отсутствии. Исследование этого общего случая приводит к системе дифференциальных уравнений в частных производных, которую невозможно решить в общем виде. Поэтому приведенные здесь уравнения следует решать (интегрировать) отдельно для каждого частного случая. Далее на простом примере будет проведено такое интегрирование. При решении не будут учитываться коэффициенты активности, а также влияние ионной силы электролита на величины, входящие в уравнения, например на коэффициенты диффузии. Поэтому вместо активности всюду будут использоваться концентрации c_j .

Образующиеся на поверхности электрода вещества S_j в количестве iv_j/nF (моль \cdot см $^{-2}$ \cdot сек $^{-1}$) должны удалиться от поверхности через диффузионный слой. Если величина iv_j/nF отрицательна, то это означает, что вещество S_j потребляется на электроде, и его концентрация должна пополняться за счет движения к поверхности. Кроме того, если достигнуто стационарное состояние и вещества не находятся в химическом равновесии между собой, поток вещества через диффузионный слой должен быть равным $iv_j/nF = N_j$ в каждой точке ξ [см. ур. (2. 100)].

Этот поток вещества состоит из диффузионной части $-D_j \frac{\partial c_j}{\partial \xi}$ и миграционной части, обусловленной действием электрического поля. Однако последняя не может быть выражена через числа переноса, как это сделано в уравнениях (2. 99) и (2. 101), так как числа переноса, в свою очередь, являются сложной функцией расстояния от поверхности ξ . Миграционная часть равна

$$-\frac{|z_j| c_j \lambda_j}{z_j F} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \quad (2. 113)$$

где λ_j — эквивалентная электропроводность, выражаемая уравнением

$$\lambda_j = \frac{|z_j| F^2}{RT} \cdot D_j \quad (2. 114)$$

Следовательно, общий поток для каждого вещества в электролите дается следующим выражением:

$$i \frac{v_j}{nF} = -D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi} + z_j c_j \frac{F}{RT} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) \quad (2.115)$$

Уравнение (2.115) соответствует уравнениям движения ионов по Нернсту^{7а}.

Другим соотношением является условие электронейтральности

$$\sum z_j c_j = 0 \quad (2.116)$$

Таким образом, для m концентраций от c_1 до c_m веществ от S_1 до S_m и для потенциала φ получаем $m + 1$ уравнений, которые позволяют определить все эти $m + 1$ величины.

Уравнение (2.115) справедливо также для веществ, которые не участвуют в электродной реакции, т. е. не образуются и не потребляются на поверхности, так как для этих веществ $v_j = 0$. Для таких веществ диффузионный и миграционный потоки должны быть равны и противоположны по знаку. Для $v_j = 0$ напомним

$$RT \frac{1}{c_j} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial \xi} = -z_j F \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \quad (2.117)$$

После интегрирования уравнения (2.117) по ξ от 0 до δ получим

$$RT \ln \frac{c_j(0)}{c_j(\delta)} = RT \ln \frac{c_j}{c_j} = -z_j F [\varphi(0) - \varphi(\delta)]$$

или

$$RT \ln c_j + z_j F \varphi(0) = RT \ln \bar{c}_j + z_j F \varphi(\delta)$$

Последнее соотношение означает постоянство электрохимического потенциала $\eta_j = \mu_j + z_j F \varphi = \bar{\mu}_j + RT \ln c_j + z_j F \varphi$. Поэтому для веществ с $v_j = 0$ лучше вместо уравнения (2.115) пользоваться следующим уравнением:

$$z_j F \Delta \varphi = -RT \ln \frac{c_j}{\bar{c}_j} \quad (2.118a)$$

или

$$c_j = \bar{c}_j e^{-\frac{z_j F}{RT} \Delta \varphi} \quad (2.118б)$$

Уравнения (2.115) и (2.116), соответственно уравнения (2.118а, б), являются общими уравнениями, интегрирование которых в отдельных случаях приводит к определению сложных соотношений в диффузионном слое.

г) Отдельные примеры

Чтобы показать возможность использования уравнений (2. 115, 2. 116 и 2. 118), проведем расчеты диффузионного процесса на следующем примере.

Электродная реакция: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$

Электролит: c_1 — величина концентрации H_2SO_4 ;

c_2 — величина концентрации K_2SO_4 .

$$\begin{array}{llll} n=2 & \nu_{\text{H}^+}=2 & z_{\text{H}^+}=+1 & \bar{c}_{\text{H}^+}=2c_1 \\ & \nu_{\text{K}^+}=0 & z_{\text{K}^+}=+1 & \bar{c}_{\text{K}^+}=2c_2 \\ & \nu_{\text{SO}_4^{2-}}=0 & z_{\text{SO}_4^{2-}}=-2 & \bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}}=c_1+c_2 \end{array}$$

Для ионов K^+ и SO_4^{2-} , у которых $\nu=0$, из уравнения (2. 118б) следует

$$c_{\text{K}^+}=2c_2 e^{-\frac{F}{RT} \Delta\varphi} \quad (2. 119a)$$

$$c_{\text{SO}_4^{2-}}=(c_1+c_2) e^{\frac{2F}{RT} \Delta\varphi} \quad (2. 119б)$$

Из условия электронейтральности по уравнению (2. 116) получим

$$c_{\text{H}^+}+c_{\text{K}^+}=2c_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (2. 119в)$$

Для ионов H^+ из уравнения (2. 115) при $\nu_{\text{H}^+}=2$ напишем следующее выражение:

$$\frac{i}{F} = -D_{\text{H}^+} \left(\frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial \xi} + c_{\text{H}^+} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) \quad (2. 119г)$$

Уравнения (2. 119а, б, в, г) представляют собой систему уравнений, необходимых для определения четырех неизвестных c_{H^+} , c_{K^+} , $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ и φ .

При подстановке уравнений (2. 119а) и (2. 119б) в уравнение (2. 119в) получим

$$c_{\text{H}^+}=2(c_1+c_2) e^{\frac{2F}{RT} \Delta\varphi} - 2c_2 e^{-\frac{F}{RT} \Delta\varphi} \quad (2. 120)$$

и после дифференцирования

$$\frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial \xi} = \left[\frac{4(c_1+c_2)F}{RT} \cdot e^{\frac{2F}{RT} \Delta\varphi} + \frac{2c_2F}{RT} e^{-\frac{F}{RT} \Delta\varphi} \right] \frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$$

При подстановке последнего выражения и (2. 120) в уравнение (2. 119г) получим следующее соотношение:

$$-\frac{i}{FD_{H^+}} = \frac{6(c_1 + c_2)F}{RT} e^{\frac{2F}{RT} \Delta\varphi} \frac{\partial\varphi}{\partial\xi}$$

и после его интегрирования в пределах от поверхности $\xi = 0$ до границы диффузионного слоя $\xi = \delta$ получим

$$\begin{aligned} -\frac{i\delta}{FD_{H^+}} &= \frac{6(c_1 + c_2)F}{RT} \int_0^\delta e^{\frac{2F}{RT} \Delta\varphi} d\varphi = \\ &= 3(c_1 + c_2) \left[1 - e^{-\frac{2F}{RT} \Delta\varphi} \right] \end{aligned} \quad (2. 121)$$

После определения из последнего уравнения величин $e^{2F\Delta\varphi/RT}$ и $e^{-F\Delta\varphi/RT}$ и их подстановки в уравнение (2. 120) можно установить зависимость величины c_{H^+} на поверхности электрода от плотности тока i

$$\begin{aligned} c_{H^+} - 2c_1 &= c_{H^+} - \bar{c}_{H^+} = \\ &= \frac{2}{3} \cdot \frac{\delta}{D_{H^+} \cdot F} i + 2c_2 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\delta}{3D_{H^+} \cdot F} \frac{i}{(c_1 + c_2)}}} \right] \end{aligned} \quad (2. 122)$$

При $c_2 \rightarrow \infty$ это уравнение переходит в

$$c_{H^+} - \bar{c}_{H^+} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\delta}{D_{H^+} \cdot F} i + \frac{1}{3} \cdot \frac{\delta}{D_{H^+} \cdot F} i$$

т. е. выполняется уравнение (2. 90) (предельный случай)

$$\frac{i}{F} = +D_{H^+} \cdot \frac{c_{H^+} - \bar{c}_{H^+}}{\delta}$$

Для $c_2 = 0$ в соответствии с уравнением (2. 109) получим другой предельный случай

$$\frac{i}{F} = \frac{3}{2} \frac{D_{H^+}}{\delta} (c_{H^+} - \bar{c}_{H^+})$$

Предельная плотность тока $i_{д, H^+}$ определяется после подстановки в уравнение (2. 121) величины $e^{2F\Delta\varphi/RT} = [c_2/(c_1 + c_2)]^{2/3}$, которая получается из уравнения (2. 120) при $c_{H^+} = 0$. Следовательно

$$i_{д, H^+} = -3F \frac{D_{H^+}}{\delta} (c_1 + c_2) \left[1 - \left(\frac{c_2}{c_1 + c_2} \right)^{2/3} \right] \quad (2. 123)$$

На рис. 61 представлена вычисленная из последнего уравнения зависимость соотношения $-i_{д, Н+} / \left(F \frac{D_{Н+}}{\delta} \cdot \bar{c}_{Н+} \right)$ от величины $c_2/c_1 = [K_2SO_4]/[H_2SO_4]$ (кривая 2), а также нанесены данные* Бруннера⁶⁷ для электролита, состоящего из двух одновалентных катионов (c_1, c_2) и одновалентного аниона ($c_1 + c_2$) (например, $HCl + KCl$, кривая 1). Последние данные получены из уравнения

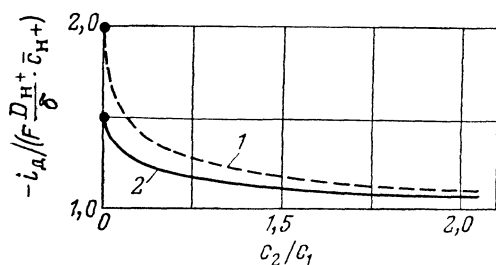


Рис. 61. Зависимость предельной плотности тока диффузии $i_{д}$ от соотношения c_2/c_1 :

1 — 1,1-валентный электролит (например, $HCl + KCl$); 2 — 1,2-валентный электролит (например, $H_2SO_4 + K_2SO_4$).

электрического поля в диффузионном слое. Впервые это было установлено еще Бруннером⁶⁷. Общее уравнение для предельного тока диффузии в присутствии постороннего электролита будет дано в § 58 [см. ур. (2. 147)]. На рис. 62, а показана зависимость величин c_{H+}/\bar{c}_{H+} , c_{K+}/\bar{c}_{K+} и $c_{SO_4^{2-}}/\bar{c}_{SO_4^{2-}}$ от значения $i/i_{д, Н+}$ для электролита с определенным соотношением концентраций $[K_2SO_4]/[H_2SO_4]$. Соотношение концентраций ионов водорода вычисляется из уравнения (2. 125)

$$\frac{c_{H+}}{\bar{c}_{H+}} = 1 - a_1 \frac{i}{i_{д, Н+}} + \frac{c_2}{c_1} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - a_2 \frac{i}{i_{д, Н+}}}} \right) \quad (2. 125)$$

где

$$a_1 = \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \right) a_2 \quad \text{и} \quad a_2 = 1 - \left(\frac{c_2}{c_1 + c_2} \right)^{2/3}$$

вычислены из уравнений (2. 122) и (2. 123).

* Выведенное Эйкеном⁸⁰ выражение $2(M - \sqrt{M(M-1)}) = 2M(1 - \sqrt{(M-1)/M})$, где $M = 1 + c_2/c_1$, идентично уравнению Бруннера (2. 124).

$$\begin{aligned} - \frac{i_{д, Н+}}{F \frac{D_{H+}}{\delta} \bar{c}_{H+}} &= \\ &= \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{c_2/c_1}{1 + c_2/c_1}}} \quad (2. 124) \end{aligned}$$

Из рисунка ясно видно, что уже при добавлении в раствор незначительного количества постороннего электролита ($c_2/c_1 \sim 1$) в значительной степени снижается влияние

Для предельных случаев $c_2/c_1 = 0$ и $c_2/c_1 = \infty$ уравнение (2. 125) переходит в линейную функцию $c_{H^+}/\bar{c}_{H^+} = 1 - i/i_{d, H^+}$ (на

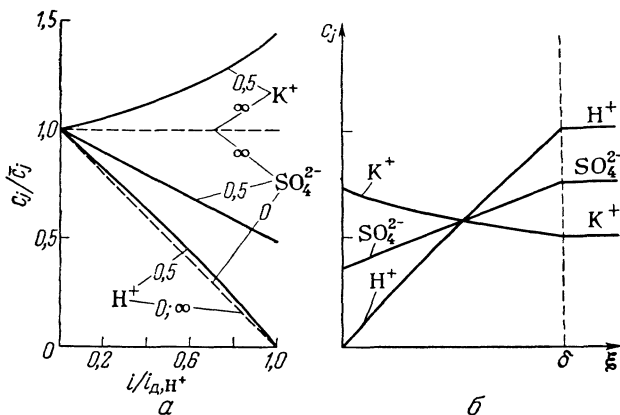


Рис. 62. Зависимость концентрации c_j ионов H^+ , K^+ и SO_4^{2-} в растворе $K_2SO_4 + H_2SO_4$:

a — от плотности тока при $c_2/c_1 = [K_2SO_4]/[H_2SO_4] = 0,5, 0$ и ∞ (за единицу принята \bar{c}_j и i_{d, H^+}); b — от расстояния в диффузионном слое от поверхности электрода ξ при $c_2/c_1 = 0,5$.

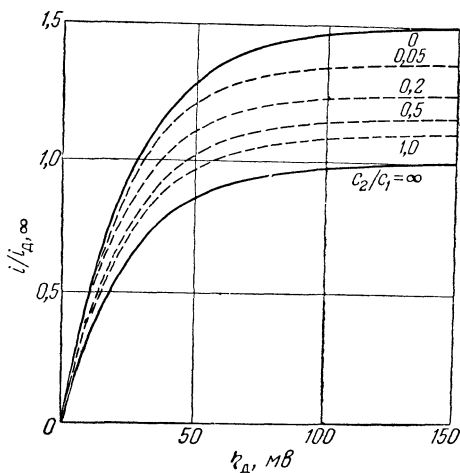
рис. 62, a — пунктирные линии). Соотношение концентраций ионов SO_4^{2-} выводится из уравнений (2. 119б) и (2. 121):

$$\frac{c_{SO_4^{2-}}}{\bar{c}_{SO_4^{2-}}} = 1 - a_2 \cdot \frac{i}{i_{d, H^+}} \quad (2. 125a)$$

а для ионов калия оно получается из условий электро-нейтральности (2. 119в).

На рис. 62, б показана зависимость концентрации

Рис. 63. Зависимость расчетных значений перенапряжения диффузии η_d от плотности тока (за единицу принята $i_{d, \infty}$) при электрохимической разрядке ионов H^+ для различных соотношений $[K_2SO_4]/[H_2SO_4] = c_2/c_1$ (числа на кривых) при $25^\circ C$.



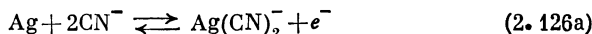
c_{H^+} от расстояния от поверхности электрода ξ внутри диффузионного слоя толщиной δ , если на электроде протекает предельный ток $i_{\text{д}, \text{H}^+}$. Величину концентрации вычисляют из уравнения (2. 122), в котором вместо i используют значение $i_{\text{д}, \text{H}^+}$ из уравнения (2. 123), а δ заменяют на ξ . Это означает, что интегрирование, которое приводит к уравнению (2. 121), проводится только от 0 до ξ . Изображенные на рисунке зависимости концентраций c_{K^+} и $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ от расстояния вычислены из уравнения (2. 121) после замены δ на ξ и подстановки в уравнение (2. 119а, б) для исключения $\Delta\phi$. Как видно из рис. 62, в общем случае не имеется постоянного градиента концентраций в растворе, что объясняется влиянием электрического поля.

На рис. 63 представлена теоретически рассчитанная зависимость $i/i_{\text{д}, \infty}$ от перенапряжения диффузии для описанного ранее электролита ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Здесь i_{∞} обозначает предельную плотность тока ионов водорода в присутствии бесконечно большого избытка постороннего электролита. Кривые получены после подстановки в уравнение Нернста (2. 83) значений $c_{\text{H}^+}/\bar{c}_{\text{H}^+}$ из уравнения (2. 125) ($p_{\text{H}_2} = 1$). При расчете были использованы различные величины c_2/c_1 , так что на рис. 63 можно проследить влияние добавки постороннего электролита K_2SO_4 .

§ 57. Перенапряжение диффузии при наложении установившегося гомогенного химического равновесия

Согласно Феттеру и Манеке^{1, 16, 48, 81}, дальнейшее усложнение диффузионных соотношений наступает в том случае, если диффундирующие вещества находятся в *химическом равновесии*, хотя *перенапряжение* при этом *остается чисто диффузионным*. Скорость установления этих химических равновесий должна быть настолько большой, чтобы не наблюдалось *никаких заметных отклонений от закона действия масс* в пределах диффузионного слоя.

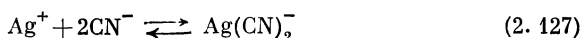
Такими равновесиями являются, например, реакция $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ или равновесие диссоциации комплексного соединения, например $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Для понимания обсуждаемой проблемы нужно более подробно рассмотреть второй пример. На рис. 64 качественно показано изменение концентрации в приэлектродном слое. Серебро анодно растворяется при плотности тока i в растворе цианида серебра, следовательно, суммарную электродную реакцию можно записать в следующем виде:



или при полном обеднении раствора ионами CN^- у поверхности электрода



причем внутри диффузионного слоя ионы Ag^+ более или менее полно реагируют по уравнению



соответственно положению равновесия, так что в конце концов протекает суммарная электродная реакция (2.126а).

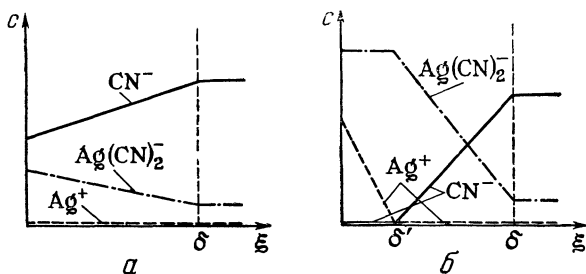


Рис. 64. Схема изменения концентрации Ag^+ , CN^- , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в диффузионном слое при анодном растворении серебра в растворе цианида серебра:

а — данные для малых плотностей тока; б — для больших.

На рис. 64, а показано изменение величин концентрации в диффузионном слое при избытке постороннего электролита, если плотность тока i настолько мала, что необходимое для протекания процесса, описываемого уравнением (2.126а), количество CN^- свободно диффундирует к поверхности электрода при практически линейном градиенте концентрации. Соответственно, образующийся комплекс $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ диффундирует от поверхности также с линейным градиентом, как это показано на рис. 64. При этом очень важно, чтобы концентрации CN^- и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ имели такие величины, при которых равновесие диссоциации комплекса было сдвинуто в сторону образования комплекса, т. е. концентрация ионов Ag^+ была очень мала по сравнению с концентрациями других ионов согласно следующему уравнению:

$$[\text{Ag}^+] = K \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} \quad (2.128)$$

При увеличении тока градиенты концентрации должны становиться больше по величине. Концентрация цианида у поверхности уменьшается и в конце концов при дальнейшем увеличении

тока принимает столь малые значения, что концентрация ионов Ag^+ , определяемая из уравнений (2. 127) и (2. 128), несмотря на предполагаемую малую величину константы равновесия K , становится настолько велика, что $[\text{Ag}^+] > [\text{CN}^-]$. Тогда у поверхности электрода будут находиться в основном ионы Ag^+ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, между тем как концентрация иона CN^- , определяемая следующим уравнением

$$[\text{CN}^-] = \sqrt{K \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+]}} \quad (2. 129)$$

становится очень малой. Поэтому от поверхности диффундируют в основном ионы Ag^+ , как это и показано на рис. 64, б. Таким образом, на рис. 64, б показан ход изменения всех концентраций в диффузионном слое, хотя нужно указать, что вышеприведенных представлений недостаточно для того, чтобы сделать вывод о механизме электродной реакции.

Вблизи точки δ' (рис. 64, б) при заданном направлении тока происходит в основном реакция ассоциации $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$, причем предполагается, что она почти не влияет на равновесие. На кривой зависимости концентрации от расстояния от поверхности электрода в точке δ' должен наблюдаться некоторый излом, величина которого зависит от значения константы равновесия K . Чем меньше величины K , тем резче становится излом в точке δ' . Так как вследствие недостатка ионов CN^- в непосредственной близости от поверхности электрода реакция ассоциации почти не идет, т. е. почти не образуются ионы $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, которые должны диффундировать от поверхности, то поэтому градиент концентрации их в этой области равен нулю, а концентрация этих комплексных ионов постоянна. Однако, с другой стороны, концентрация ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в области от $\xi = 0$ до $\xi = \delta'$ максимальна, так как при $\xi = \delta'$ из Ag^+ и CN^- образуется [по ур. (2. 127)] $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, который диффундирует через слой, расположенный между $\xi = \delta'$ и $\xi = \delta$. Таким образом, в слое $0 < \xi < \delta'$ ионы $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ накапливаются в таком количестве, что появляется значительный градиент концентрации при $\delta' < \xi < \delta$.

Для лучшего понимания излагаемой ниже общей системы дифференциальных уравнений, используемых для вычисления хода изменения концентраций, рассмотрим сначала систему дифференциальных уравнений для некоторого частного случая.

Для этого необходимо исследовать процесс диффузии веществ $\text{Ag}^+ - S_1$, $\text{CN}^- - S_2$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^- - S_3$, которые находятся в равновесии между собой в соответствии с уравнениями (2. 127) и (2. 128). Вследствие избытка постороннего электролита (см. § 56) влияние

электрического поля можно не учитывать. Для каждого атома, из которых состоят вещества S_1 , S_2 и S_3 (здесь Ag , C и N), нужно составить дифференциальное уравнение, описывающее движение этих атомов вследствие диффузии ионов Ag^+ , CN^- и $Ag(CN)_2^-$. При этом следует различать атомы, которые проходят через границу фаз металл/электролит в количестве i/nF , и атомы, которые не проходят через эту границу, т. е. не участвуют в электрохимической реакции. Для последних общий диффузионный поток должен быть равен нулю, в то время как для других атомов (в нашем примере Ag) сумма потоков диффузии через весь слой должна быть равна $-i/nF$. Принимая, что положительным считается направление движения в сторону поверхности электрода, составляем следующую систему уравнений:

$$D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + 2D_3 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} = 0 \quad \text{для } C \quad (2.130a)$$

$$D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + 2D_3 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} = 0 \quad \text{для } N \quad (2.130б)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + D_3 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} = -\frac{i}{F} \quad \text{для } Ag \quad (2.131)$$

Уравнения (2.130а, б) для C и N в данном случае идентичны, так как C и N находятся только в одном соотношении в группе CN ; второй член в уравнениях (2.130) имеет множитель 2, так как компонент $S_3 - Ag(CN)_2^-$ переносит два атома C или N .

К этим дифференциальным уравнениям можно добавить еще одно уравнение, особенно важное при рассмотрении окислительно-восстановительных электродов, так как в нем определяется перенос зарядов. Это уравнение записывается в следующем виде

$$z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + z_3 D_3 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} = -\frac{i}{F} \quad (2.132a)$$

или, если $z_1 = 1$, $z_2 = -1$ и $z_3 = -1$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} - D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} - D_3 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} = -\frac{i}{F} \quad (2.132б)$$

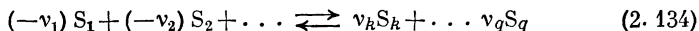
В рассматриваемом случае уравнение (2.132б) не является дополнительным условием, так как представляет собой разность уравнений (2.131) и (2.130). Однако для окислительно-восстановительных электродов оно является не только дополнительным, но и необходимым соотношением.

Наконец, нужно еще принять во внимание закон действия масс между веществами S_1 , S_2 и S_3

$$K = \frac{c_1 c_2^2}{c_3} \quad (2.133)$$

Итак, пользуясь уравнениями (2. 130) — (2. 133), можно вычислить величины $c_1(\xi, i)$, $c_2(\xi, i)$ и $c_3(\xi, i)$.

Вместо равновесия (2. 127), описывающего частный пример, теперь нужно написать уравнение равновесия в общем виде



При этом не все вещества от S_1 до S_q должны участвовать в суммарной электродной реакции. Вещества состоят из ряда атомов А, В, С, D . . . М и т. д., причем некоторые из них, например атом М, образуют ион металла M_{M+}^z , способный к реакции перехода на электроде металл/ион металла (в предыдущем разделе Ag^+). Заряды веществ S_j равны $z_1, z_2, \dots z_k \dots z_q$, вообще, z_j при учете знака заряда. Знаки стехиометрических коэффициентов v_j считаются отрицательными в левой части уравнения и положительными — в правой.

В стационарном состоянии скорость переноса диффузией всех атомов через сечение, параллельное поверхности электрода, не зависит от расстояния ξ и для атомов М, участвующих в электродной реакции, равна $i/z_M F$ моль \cdot см $^{-2}$ \cdot сек $^{-1}$. Для всех других атомов скорость переноса равна нулю.

Пусть число атомов А в веществе S_1 будет равно a_1 , а, например, атомов D в веществе S_j — d_j . Тогда для каждого расстояния от поверхности электрода будет верна следующая система дифференциальных уравнений:

$$a_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + a_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + \dots + a_q D_q \frac{\partial c_q}{\partial \xi} = 0 \quad (2. 135a)$$

$$b_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + b_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + \dots + b_q D_q \frac{\partial c_q}{\partial \xi} = 0 \quad (2. 135b)$$

.

$$m_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + m_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + \dots + m_q D_q \frac{\partial c_q}{\partial \xi} = - \frac{i}{z_M F} \quad (2. 136)$$

(только для электродов металл/ион металла)

или

$$z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + \dots + z_q D_q \frac{\partial c_q}{\partial \xi} = - \frac{i}{F} \quad (2. 137)$$

(для всех электродов).

Сюда относится также закон действия масс

$$K = \prod_j c_j^{v_j} \quad (2. 138)$$

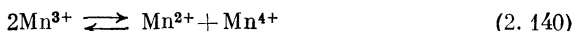
В тех случаях, когда некоторые атомы появляются в одних и тех же группах (например, CN^- , $Ag(CN)_2^-$), отдельные уравне-

ния становятся идентичными. Для электродов типа металл/ион металла нужно записывать только одно из уравнений (2. 136) и (2. 137), так как другое можно получить, используя уравнение (2. 135). Наоборот, для окислительно-восстановительных электродов нельзя составить уравнение (2. 136), так как в электрохимической реакции не участвует ион металла, способный к реакции перехода. Поэтому при исследовании окислительно-восстановительных электродов используют только уравнение (2. 137). Из-за сложности системы уравнений (2. 135), (2. 136), (2. 137) и (2. 138) ее общее решение невозможно, однако можно решить эту систему для некоторых частных случаев, как это будет показано ниже.

В качестве примера разберем процесс, протекающий на окислительно-восстановительном электроде Mn^{4+}/Mn^{3+} , исследованном Феттером и Манеке¹. Электродную реакцию можно записать в следующем виде:



Независимо от механизма электрохимической реакции, протекающей на электроде, ионы Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} находятся в равновесии соответственно реакции диспропорционирования



В этом равновесии участвует лишь один вид атомов — Mn (т. е. A). Число a_j атомов Mn, которые содержатся в веществах S_2 (Mn^{2+}), S_3 (Mn^{3+}) и S_4 (Mn^{4+}), составляет $a_2 = 1$, $a_3 = 1$ и $a_4 = 1$, так что уравнение типа (2. 135a) для данного электрода можно записать:

$$D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + D_3 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} + D_4 \frac{\partial c_4}{\partial \xi} = 0 \quad (2. 141)$$

Так как имеются только атомы Mn, можно получить только одно уравнение типа (2. 135), а поскольку рассматриваемый электрод является окислительно-восстановительным, нельзя написать уравнение типа (2. 136). Для составления уравнения типа (2. 137) необходимо использовать величины $z_2 = 2$, $z_3 = 3$ и $z_4 = 4$, в результате чего можно записать следующее соотношение

$$2D_2 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + 3D_3 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} + 4D_4 \frac{\partial c_4}{\partial \xi} = -\frac{i}{F} \quad (2. 142)$$

Третьим уравнением для определения неизвестных концентраций $c_2(\xi, i)$, $c_3(\xi, i)$ и $c_4(\xi, i)$ является закон действия масс

$$K = \frac{c_2 c_4}{c_3^2} \quad (2. 143)$$

Результаты интегрирования этой системы дифференциальных уравнений, проведенного Феттером¹ для опытных величин $D_2/D_4 = 1,1$ и $D_3/D_4 = 1,2$, представлены на рис. 65 для частного случая $\bar{c}_3/\bar{c}_4 = 1$ в виде зависимости концентрации в диффузионном слое от расстояния от поверхности электрода. На рис. 65, а нанесены данные, соответствующие предельной плотности катодного

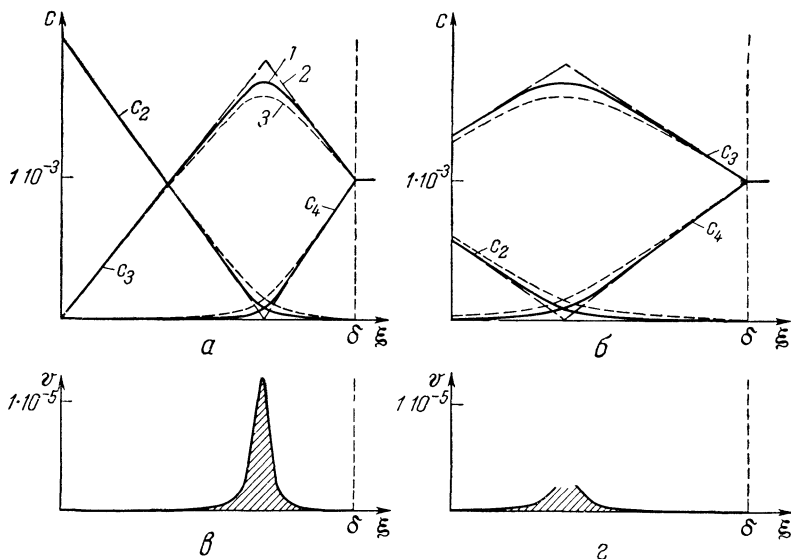


Рис. 65. Зависимость¹ ионных концентраций c_j (а, б) Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} при протекании катодного тока через окислительно-восстановительный электрод Mn^{4+}/Mn^{3+} (отношение концентраций внутри раствора $[Mn^{4+}]/[Mn^{3+}] = \bar{c}_4/\bar{c}_3 = 1$) и скорости реакций (в, г) $Mn^{2+} + Mn^{4+} \rightarrow 2Mn^{3+}$ от расстояния от поверхности электрода для различных значений констант равновесия и плотностей тока:

1 — $K = 1,7 \cdot 10^{-3}$, 2 — $K = 0$, 3 — $K = 7 \cdot 10^{-3}$; а, в — для $i = i_{д,4}$ (предельная плотность тока), б, г — для $i = 0,5i_{д,4}$.

тока $i_{д,4}$, а на рис. 65, б — для плотности тока диффузии, равной половине предельной, $i = 0,5i_{д,4}$. Система уравнений была проинтегрирована при различных значениях константы равновесия K : 0 (кривая 2); $1,7 \cdot 10^{-3}$ (кривая 1)*; $7 \cdot 10^{-3}$ (кривая 3).

На рис. 65, в и г изображены зависимости скорости v реакции $Mn^{2+} + Mn^{4+} \rightarrow 2Mn^{3+}$, выраженной в $моль \cdot см^3 \cdot сек^{-1}$, в диффузионном слое от расстояния от поверхности электрода. Между

* Истинное значение этой константы известно очень неточно ($K < 7 \times 10^{-3}$).

этой скоростью и изменением концентрации имеется соотношение

$$v = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} \quad (2.144)$$

которое получается из второго закона Фика, если считать, что $v = \partial c / \partial t$. Очень важно, что эта реакция, протекающая со скоростью v , не оказывает заметного влияния* на равновесие. Из рис. 65 в и г видно, что реакция $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$ протекает в основном в узкой области диффузионного слоя, причем расстояние от поверхности электрода, на котором с наибольшей скоростью идет эта реакция, на рис. 65 в в два раза больше, чем на рис. 65 г.

Зависимость концентрации ионов Mn^{3+} от плотности катодного тока i , полученная путем численного интегрирования системы уравнений (2.141), (2.142) и (2.143) для $K = 1,7 \cdot 10^{-3}$, представлена на рис. 66. Интересно, что в этом более сложном случае c_3 при увеличении плотности тока проходит через максимум.

С помощью системы уравнений (2.135), (2.137) и (2.138) также можно разрешить еще одну важную проблему, так называемый «эффект подщелачивания», который наблюдается при реакции электрохимического выделения водорода. В этом случае при больших плотностях тока внутри диффузионного слоя протекает реакция $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$.

§ 58. Предельная плотность тока диффузии

а) Предельная плотность тока диффузии без наложения предшествующей гомогенной химической реакции

Понятие предельной плотности тока диффузии, возникающей в результате замедленности стадии диффузии, было дано впервые Бруннером⁶⁷ и уже использовано в § 56 и 57.

* В принципе реакция может идти только тогда, когда имеется определенное отклонение от равновесия. Однако это отклонение может быть очень мало, если скорость обмена реакции значительно больше, чем скорость v .

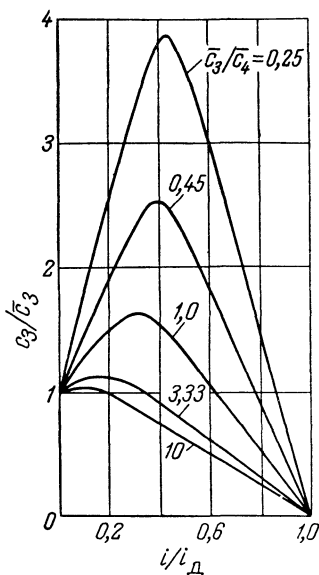


Рис. 66. Зависимость концентрации $[\text{Mn}^{3+}] = c_3$ от плотности тока i (за единицы измерения приняты \bar{c}_3 — концентрация в середине раствора и i_D — предельная плотность катодного тока диффузии) при катодном восстановлении в системе $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ для различных соотношений \bar{c}_3/\bar{c}_4 (числа на кривых).

Исследуя предельный ток, можно сделать выводы о замедленной стадии процесса, тем самым установив, является ли он током диффузии или током реакции (см. § 70). Однако этот вывод можно сделать только, если хорошо известны свойства предельных токов.

Предельный ток появляется в том случае, когда в результате протекания электродной реакции поверхностная концентрация одного из веществ, участвующих в электрохимическом процессе, становится равной нулю. Если замедленной стадией является только диффузия, то такое предельное уменьшение поверхностной концентрации соответствует максимальному градиенту концентрации, как это показано на рис. 56 (сравни также рис. 57 и 58).

Для каждого вещества S_j , участвующего в электродной реакции, при избытке постороннего электролита (см. § 56) могут быть указаны такие предельные плотности тока диффузии. Однако на опыте определяется только самая малая предельная плотность анодного или катодного тока диффузии, хотя соответствующим подбором соотношений концентраций можно определить предельные плотности тока всех веществ S_j в определенных областях концентраций.

В электрохимическом процессе, протекающем без наложения гомогенного равновесия, в присутствии избытка постороннего электролита предельная плотность тока диффузии $i_{д, j}$ вещества S_j в соответствии с уравнением (2. 91) пропорциональна концентрации \bar{c}_j вещества S_j и не зависит от концентраций других веществ, содержащихся в растворе

$$i_{д, j} = -\frac{n}{\nu_j} F \frac{D_j}{\delta} \bar{c}_j \quad (2. 145)$$

Это условие должно выполняться всегда, даже если еще неизвестна кинетика протекающих на электроде реакций. Если это условие не выполняется, значит происходит либо наложение химического равновесия, либо вообще измеряется ток, который не является предельным током диффузии.

В случае диффузии с постоянным переносом, т. е. в электролите, содержащем только один тип катиона и аниона (см. § 56б), остается справедливым сказанное ранее, а именно, предельная плотность тока диффузии соответственно уравнению (2. 110) оказывается в $1 + (z_A/z_B)$ раз больше, чем при избытке постороннего электролита, т. е.

$$i_{д, A} = -\frac{n}{\nu_A} \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) F \frac{D_A}{\delta} \bar{c}_A \quad (2. 146)$$

В этом случае $i_{д, А}$ также не зависит от концентрации других веществ, так как они могут быть здесь только нейтральными веществами.

В присутствии *небольшого количества посторонних ионов* в растворе связь между предельной плотностью тока диффузии $i_{д, j}$ и концентрацией \bar{c}_j становится сложнее, однако пропорциональность между $i_{д, j}$ и \bar{c}_j в основном сохраняется. При этом $i_{д, j}$ до некоторой степени зависит от величин концентраций других веществ $\bar{c}_{k \neq j}$ даже в отсутствие химического равновесия. Для частного случая z_A, z_B -валентного электролита (c_1) при наличии в растворе z_A, z_B -валентного постороннего электролита (c_l) получают следующее выражение для *предельной плотности тока диффузии* $i_{д, А}$, которое выводят тем же путем, каким были получены уравнения, данные в § 56г при электрохимическом потреблении вещества S_A

$$i_{д, А} = -z_A \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) \cdot F \cdot \frac{D_A}{\delta} \cdot \bar{c}_A \cdot \left(1 + \frac{c_l}{c_1} \right) \times \\ \times \left[1 - \left(\frac{c_l/c_1}{1 + c_l/c_1} \right)^{\frac{1}{1 + |z_A/z_B|}} \right] \quad (2.147)$$

Для $c_l = 0$ уравнение (2.147) переходит в уравнение (2.146), а для $c_l \rightarrow \infty$ — в уравнение (2.145).

Бруннер⁶⁷ и Эйкен⁸⁰ получили выражение (2.124) для предельной плотности тока диффузии $i_{д}$ для 1,1-валентного электролита, которое соответствует уравнению (2.147) для $z_A = 1$ и $z_B = -1$. На рис. 61 была показана на примере $\text{HCl} + \text{KCl}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ зависимость $i_{д}$ от соотношения концентраций по уравнению (2.147) для $z_A = 1$ и $z_B = -1$ и для $z_A = 1$ и $z_B = -2$. Таким образом, в данном случае в противоположность уравнению (2.91) $i_{д}$ зависит от концентраций посторонних веществ, присутствующих в растворе.

б) Предельная плотность тока диффузии при наложении предшествующей гомогенной химической реакции

Как уже показано в § 57, связь между величинами \bar{c}_j и $i_{д, j}$ становится сложнее, чем в уравнениях (2.145) и (2.146), если необходимо учитывать наличие гомогенного химического равновесия внутри диффузионного слоя. В зависимости от вида равновесия его влияние может проявляться по-разному, вследствие чего невозможно указать какое-либо общее уравнение для такого

процесса. Эту зависимость приходится выводить отдельно для каждого случая. Здесь нужно только указать, что химическое равновесие вносит значительные усложнения в описание электрохимического процесса.

Рассмотрим, например, зависимость предельной плотности катодного тока диффузии i_d от концентрации для уже разобранного в § 57 в окислительно-восстановительного электрода Mn^{4+}/Mn^{3+} .

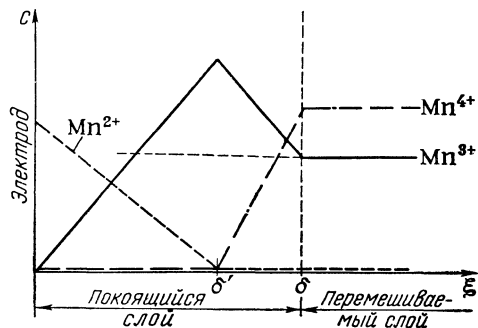


Рис. 67. Схема ¹ изменения концентраций $c_{Mn^{2+}}$, $c_{Mn^{3+}}$, $c_{Mn^{4+}}$ в диффузионном слое при протекании предельного тока диффузии через окислительно-восстановительный электрод Mn^{4+}/Mn^{3+} , использованная для исследования зависимости предельной плотности тока от концентрации.

Изменение концентраций в диффузионном слое при константе равновесия

$$K_c = c_2 c_4 / c_3^2 =$$

$$= [Mn^{2+}] [Mn^{4+}] / [Mn^{3+}]^2 = 0$$

показано на рис. 67, из которого следует

$$\frac{i}{F} = -\frac{D_4}{\delta - \delta'} \bar{c}_4 \text{ и}$$

$$\frac{i}{F} = -\frac{D_3}{\delta - 2(\delta - \delta')} \bar{c}_3$$

и после исключения δ'

$$i_d = -2F \frac{D_4}{\delta} \bar{c}_4 - F \frac{D_3}{\delta} \bar{c}_3 =$$

$$= i_{d,4} + i_{d,3} \quad (2.148)$$

Последнее соотношение было экспериментально подтверждено Фетгером и Манеке¹. При $K = 1,7 \cdot 10^{-3}$ или даже при $K = 7 \cdot 10^{-3}$ уравнение (2.148) также остается верным, что можно доказать численным интегрированием (см. рис. 65).

§ 59. Перенапряжение диффузии на сферическом электроде

Диффузии к сферическому электроду присущи интересные особенности, которые при некоторых условиях могут иметь большое практическое значение. Даже без перемешивания электролита и без естественной конвекции в полностью покоящемся электролите появляется предельная плотность тока диффузии i_d .

Если электрод представляет собой сферическую поверхность и диффузия распространяется в соответствующем сферическом секторе электролита*, плотность тока $i(\xi)$ на расстоянии ξ от

* Например, электрод в виде полусферы и соответствующее полупространство.

поверхности электрода определяется на основании геометрических соотношений следующим образом:

$$i(\xi) = i(0) \cdot \frac{r^2}{(r + \xi)^2} \quad (2.149)$$

где r — радиус кривизны поверхности сферического электрода; $i(0) = i$ — плотность тока на поверхности электрода.

Зависимость плотности тока $i(\xi)$ от градиента концентрации $\frac{dc}{d\xi}$ определяется в соответствии с законом Фика по уравнению

$$(2.89) \quad iv_j/nF = -D_j \frac{dc_j}{d\xi}. \quad \text{Отсюда}$$

$$\frac{iv_j}{nF} \cdot \frac{r^2}{(r + \xi)^2} = -D_j \frac{dc}{d\xi} \quad (2.150)$$

После интегрирования этого дифференциального уравнения от $\xi = 0$ до $\xi = \infty$ получается

$$\frac{v_j i}{nF} = D_j \frac{c_j - \bar{c}_j}{r} \quad (2.151)$$

Уравнение (2.151) эквивалентно уравнению (2.90) для диффузии к плоскости. При диффузии с постоянным переносом в уравнениях (2.150) и (2.151) должен быть учтен член $1 + |z_A/z_B|$. Тогда уравнение (2.151) будет соответствовать уравнению (2.107). При этом для диффузии к сферической поверхности вместо толщины диффузионного слоя δ нужно использовать радиус кривизны r .

Таким образом, предельная плотность тока диффузии $i_{д, j}$ равна

$$i_{д, j} = -\frac{n}{v_j} F D_j \frac{c_j}{r} \quad (2.152)$$

Соответственно, при диффузии с переносом или при добавлении постороннего электролита получаются уравнения (2.146) и (2.147), в которых величина δ заменена на r .

Все законы стационарного перенапряжения диффузии к плоской поверхности электрода остаются справедливыми и для сферической поверхности, в особенности уравнение (2.93). Уменьшением радиуса кривизны сферического электрода можно в значительной степени уменьшить влияние диффузии, т. е. перенапряжение диффузии. Однако, так как толщина диффузионного слоя при перемешивании электролита составляет $\delta \approx 10^{-3}$ см, такое уменьшение становится заметным только при радиусе кривизны $r < 10^{-3}$ см ($r < 10$ мк). Предельная плотность тока диффузии при отсутствии конвекции в электролите [ур. (2.152)] теоретически достигается только в течение бесконечно большого времени.

Практически все же можно полагать, что эта предельная плотность тока появляется по истечении промежутка времени, за который усредненный квадрат смещения $2D_j t$ диффундирующих ионов становится в несколько раз больше r^2 ($2D_j t > r^2$)*. Соотношение для зависимости диффузионного тока $i(t)$ от времени при потенциостатических условиях

$$i(t) = \frac{n}{v_j} F D_j (c_j - \bar{c}_j) \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_j t}} \right) \quad (2.152a)$$

будет подробнее рассмотрено в § 64в. В уравнении (2.152a) влияние времени на величину тока становится достаточно малым.

При диффузии к цилиндру, которая часто имеет место на электродах в виде проволоки, не наблюдается предельного значения плотности тока диффузии по мере увеличения времени, если отсутствует какая-либо конвекция. Пока в перемешиваемом электролите толщина диффузионного слоя остается значительно меньше радиуса проволоки $\delta \ll r$, разницей между диффузией к цилиндру и плоскости можно пренебречь. Поэтому в случае $\delta \ll r$ можно проводить расчеты на основе законов диффузии к плоскости.

§ 60. Диффузионный слой

а) Диффузионный слой в перемешиваемом электролите

Как уже было показано в § 56, явление диффузии в перемешиваемом растворе электролита можно объяснить, предположив, согласно Нернсту⁶⁶ и Бруннеру⁶⁷, что около электрода имеется неподвижный диффузионный слой толщиной δ . Однако теоретически не существует четкой границы между неподвижным диффузионным слоем и движущимся раствором электролита, так как вследствие конечных значений вязкости всегда имеется конечный градиент скорости течения жидкости. Поэтому переход от переноса вещества диффузией внутри диффузионного слоя к переносу конвекцией в движущемся растворе не может быть очень резким. Во внешней части диффузионного слоя должно наблюдаться наложение обоих видов переноса, на что впервые обратил внимание Эйкен⁸².

Истинная зависимость концентрации от расстояния от поверхности электрода ξ изображена схематически на рис. 68.

В результате линейной экстраполяции зависимости концентрации от расстояния внутри диффузионного слоя до точки пересечения с прямой, соответствующей значению \bar{c} в перемешива-

* См. сноску на стр. 233.

емом растворе, получается толщина диффузионного слоя δ , которая была введена ранее на основании более простых представлений. При ламинарном течении концентрация, указанная на рис. 68, является стационарной величиной. При турбулентном течении концентрация на том же рисунке является величиной, усредненной во времени. Точное определение зависимости $c = c(\xi)$ при турбулентном режиме перемешивания является чрезвычайно сложной задачей и поэтому до настоящего времени не проведено полностью. Теоретически эти проблемы подробно разобраны Левичем⁸³.

Ламинарное течение. Эйкен⁸² решил эту задачу для более простого в математическом отношении, но реже встречающегося на практике случая ламинарного течения параллельно поверхности электрода. Нужно отметить, что значительно раньше Польшаузен⁸⁴ решил математически эквивалентную задачу для процесса теплопередачи. Формула Эйкена была уточнена Левичем⁸⁵ на основе результатов работы Кармана⁸⁶. При этом оказалось, что толщина пограничного диффузионного слоя для плоской поверхности электрода дается уравнением, эквивалентным уравнению Польшаузена

$$\delta = 3l^{1/2} \cdot v_{\infty}^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (2.153)$$

где l — координата, направленная по движению потока и отсчитываемая от начала электрода; v_{∞} — скорость движения жидкости в направлении координаты l параллельно поверхности электрода на большом (бесконечно большом) расстоянии от него; $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость*, т. е. отношение коэффициента внутреннего трения к плотности жидкости; D — коэффициент диффузии.

В результате подробного изучения этой проблемы Фильштих⁸⁷ вывел уравнение (2.153) более строго. Из уравнения видно, что толщина слоя δ не одинакова вдоль всей поверхности, а сильно зависит от значения координаты l .

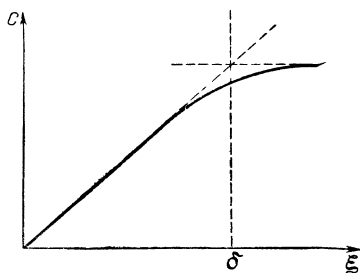


Рис. 68. Зависимость концентрации c от расстояния ξ от поверхности электрода в диффузионном слое. Определение толщины слоя δ .

* Кинематическая вязкость η/ρ обозначается, как и в большинстве работ, ν . Эту величину не следует путать со стехиометрическим коэффициентом ν вещества S .

На рис. 69 показана зависимость c/\bar{c} и тангенциальной скорости течения v/\bar{v}_∞ от расстояния от поверхности электрода для ламинарного течения по данным Фильштиха. Указанная на рис. 69 толщина пограничного слоя Прантля^{88, 89} δ_{Pr} определяется следующим уравнением

$$\delta_{Pr} = 3l^{1/2} \cdot v_\infty^{-1/2} \cdot \nu^{1/2} \quad (2.154)$$

Зависимость толщины диффузионного слоя δ от коэффициента диффузии, данная в уравнении (2.153), была подтверждена в работах Эйкена⁸², Кинга⁹⁰ и Лина⁹¹, а также из измерений теплопередачи, проведенных Эллиасом⁹² и Лайтхиллом⁹³. Зависимость δ от скорости течения v_∞ была найдена Трюмплером и Целлером⁹⁴ в следующем виде: $\delta \sim v_\infty^{-0,43}$, что хорошо согласуется с уравнением (2.153).

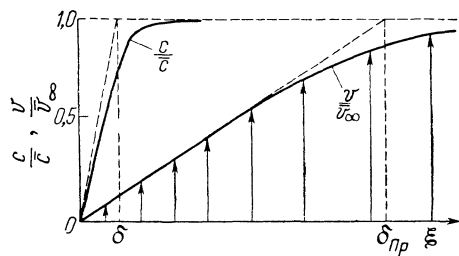


Рис. 69. Зависимость⁸⁷ концентрации c и скорости потока v (за единицы измерения приняты \bar{c} и v_∞) от расстояния ξ от поверхности электрода при ламинарном течении около плоской поверхности.

на нем толщина диффузионного слоя δ имеет одинаковую величину в каждой точке диска, если $\delta \ll r$ (r — радиус диска). При условии ламинарного потока к вращающемуся дисковому электроду толщина диффузионного слоя по Левичу^{85, 95} определяется следующим соотношением, численный коэффициент в котором был уточнен Вагнером⁹⁶ и Фильштихом⁸⁷

$$\delta = 1,75 \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/2} \quad (2.155)$$

где ω — угловая скорость вращения.

Коэффициенты пропорциональности по данным указанных авторов отличаются друг от друга на незначительную величину (1,62; 1,78; 1,75). Грегори и Риддифорд⁹⁷ предложили более точную формулу⁹⁸, которая получается при использовании следующего члена разложения в ряд, примененного предыдущими авторами:

$$\delta = 1,805 \left[0,8934 + 0,316 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{0,36} \right] \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/2} \quad (2.155a)$$

Сивер и Кабанов⁹⁹, а позднее и другие авторы подтвердили зависимость величины δ от угловой скорости вращения по уравнению (2. 155). Примеры такой зависимости см. в § 140 и § 141.

В результате внутреннего трения (η) жидкость вблизи вращающегося дискового электрода увлекается вместе с ним и одновременно отбрасывается наружу центробежной силой (ρ , ω). При этом жидкость сначала течет в направлении оси вращения электрода к его поверхности, а затем в радиальном направлении. Как во всяком диффузионном процессе (см. § 63, 64), изменение концентрации вследствие электрохимической реакции начинает постепенно распространяться в глубину раствора от поверхности электрода. Одновременно при вращении электрода из-за несжимаемости жидкости элемент объема должен растягиваться в радиальном направлении и стягиваться в направлении, перпендикулярном к поверхности. Это движение жидкости к поверхности компенсирует в каждой точке диска распространение диффузионного процесса внутрь раствора, в результате чего получается стационарное распределение концентраций. Это распределение концентраций в каждой точке поверхности дискового электрода соответствует математическому решению этой проблемы, данному Левичем^{85, 95}. В этом и состоит одно из преимуществ применения вращающегося дискового электрода для более детального исследования диффузии.

Турбулентное течение. Точное решение задачи о переносе вещества при турбулентном режиме перемешивания до сих пор еще не известно. Несмотря на это, различные авторы теоретически вывели ряд уравнений зависимости толщины диффузионного слоя от различных величин. Однако все эти уравнения не дают величину коэффициента пропорциональности. Сопоставление различных уравнений для турбулентного течения было проведено в работе Фильштиха⁸⁷, в которой подробно обсуждены результаты, полученные Прантлем^{88, 100}, тен Бошем и Гофманом¹⁰¹, Райхардтом¹⁰² и Левичем^{95, 103}. Все эти уравнения дают аналогичные соотношения между δ , числом Рейнольдса $Re = vl/\nu$ и числом Прантля $Pr = \nu/D$ и близки к уравнению Фильштиха⁸⁷

$$\delta \sim l^{0,1} \cdot v_{\infty}^{-0,9} \cdot \nu^{17/30} \cdot D^{1/3} = l Re^{-0,9} \cdot Pr^{-1/3} \quad (2. 156)$$

Уравнение (2. 156) было удовлетворительно подтверждено на опыте различными исследователями. Крауссольд и Нуссельт¹⁰⁴, Чилтон и Колберн¹⁰⁵ и Лин и Путнем⁹¹ нашли соотношение $\delta \sim l Re^{-0,8} Pr^{-1/3}$. Ушида¹⁰⁶ подтвердил зависимость δ от скорости потока по уравнению (2. 156) ($\delta \sim Re^{-0,9}$), а Линтон и Шервуд¹⁰⁷ — зависимость δ от числа Прантля ($\delta \sim Pr^{-1/3}$). Кинг

и Каткерт^{90, 108} экспериментально определили $\delta \sim D^{0,3}$. Хаузен¹⁰⁹ получил новые результаты при исследовании турбулентного течения в процессе теплопередачи.

На рис. 70 изображена зависимость концентрации c/\bar{c} и тангенциальной скорости потока v/\bar{v}_∞ , усредненной по времени, от расстояния от поверхности электрода (ξ) для турбулентного течения по данным Фильштиха⁸⁷. Величина δ означает здесь пограничный диффузионный слой по Нернсту, δ_0 — вязкий подслой Левича¹⁰³ и $\delta_{\text{пр}}$ — пограничный слой Прантля⁸⁸, который состоит

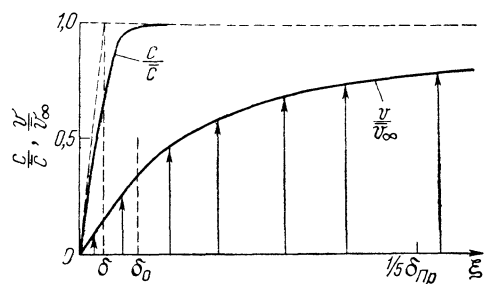


Рис. 70. Зависимость⁸⁷ концентраций c и усредненной по времени тангенциальной скорости потока v (за единицы приняты \bar{c} и \bar{v}_∞) от расстояния ξ от поверхности электрода при турбулентном течении.

предельная плотность тока диффузии, полученная из уравнений (2. 91) и (2. 145), чрезвычайно велика. Однако, так как расстояние \bar{l} входит в уравнение (2. 156) в степени 0,1, это уравнение все же дает конечную величину предельной плотности тока диффузии, из которой на основании уравнений (2. 91) и (2. 145) можно получить среднее значение толщины диффузионного слоя $\bar{\delta}$. Это значение определяют из средней предельной плотности тока диффузии \bar{i}_d , которая получается после интегрирования предельной плотности тока диффузии по всему электроду

$$\bar{i}_d = \frac{1}{L} \int_0^L i_d(l) dl \quad (2. 157)$$

где L — длина электрода в направлении течения.

Отсюда $\bar{i}_d = 0,9i_d(L)$. На рис. 71 представлена зависимость толщины слоя δ от l/L в соответствии с уравнением (2. 156). Из рис. 71 видно, что влияние границы набегания потока не очень велико, вследствие чего при расчетах обычно можно принимать,

из пограничного турбулентного слоя и вязкого подслоя.

Как видно из уравнения (2. 156), пограничный диффузионный слой имеет неодинаковую толщину на разных участках поверхности. На том краю электрода, который первым встречает поток электролита, т. е. при $l = 0$, толщина слоя δ в соответствии с уравнением (2. 156) равна нулю, поэтому вблизи этого края

что предельная плотность тока диффузии постоянна на всей поверхности.

На опыте в основном измеряют не скорость потока электролита v_∞ , а число оборотов мешалки в мин U . Средняя толщина диффузионного слоя δ вычисляется в виде функции числа оборотов из эмпирического уравнения, данного Бруннером⁶⁷ и Нернстом и Мерриамом⁷¹

$$\delta = aU^{-\alpha} \quad 0,5 < \alpha < 1 \quad (2.158)$$

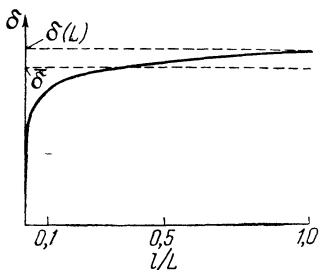


Рис. 71. Зависимость толщины диффузионного слоя δ от расстояния l от края электрода по уравнению (2.156); $\bar{\delta} = 0,9 \delta(L)$ — средняя эффективная толщина слоя.

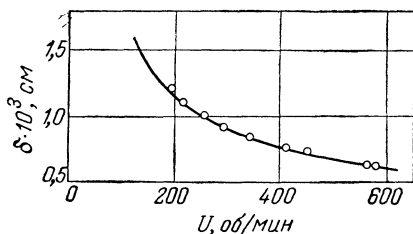


Рис. 72. Зависимость⁷¹ толщины диффузионного слоя δ от скорости вращения мешалки: точки — экспериментальные данные; кривая — вычисленные по уравнению (2.158) для $\alpha = 0,6$.

Из рис. 72 видно совпадение между полученными на опыте данными и кривой, рассчитанной по уравнению (2.158), с $\alpha = 0,6$. Сакюр⁷³, Эйкен⁸⁰, Яблчинский¹¹⁰, Вильдерманн¹¹¹, ван Нейм и Эдгар⁷⁵ и Кинг^{112, 90} экспериментально подтвердили уравнение (2.158), причем значения α в их работах составляли от 0,6 до 0,9, а толщина слоя — примерно 10^{-3} см. Аналогичные результаты были получены и в более поздних исследованиях.

б) Диффузионный слой в перемешиваемом электролите

Если раствор не перемешивается, при протекании тока на электроде через определенное время также устанавливается постоянное перенапряжение диффузии. Наоборот, при наложении на электрод какого-то перенапряжения на нем через некоторое время устанавливается постоянное значение тока, который имеет характер предельного тока диффузии. Таким образом, даже без перемешивания электролита вблизи электрода образуется диффузионный слой.

Причиной появления диффузионного слоя является изменение плотности раствора электролита $\Delta\rho$ вблизи поверхности электрода вследствие изменения состава электролита при протекании тока. В результате этого наблюдается медленная конвекция раствора электролита у поверхности электрода, которая соответствует слабому перемешиванию, на что впервые обратил внимание еще Караогланов¹¹³. Такое движение электролита у поверхности называется *естественной конвекцией*.

Согласно Вильсону и Ютцу⁷⁶, а также Глесстону¹¹⁴, толщина слоя, обусловленного естественной конвекцией, имеет величину $\delta = 0,05$ см, а по Лайтинену и Кольтофу¹¹⁵ $\delta = 0,025$ см. По порядку величин эти значения были подтверждены и в более современных работах. В результате исследований выяснилось, что ни одна из предложенных методик не обеспечивала постоянства толщины слоя, так как δ зависит от целого ряда величин, таких, например, как *состав электролита, плотность тока, вязкость, коэффициенты диффузии, плотность, электродная реакция, высота, форма и ориентация электрода*.

Левич^{95, 116}, Эйгар¹¹⁷, Вагнер¹¹⁸, Кьюлеган¹¹⁹ и Тобиаш, Айзенберг и Вильке¹²⁰ на основании гидродинамических представлений вывели сходные соотношения для толщины слоя δ , которые незначительно отличаются величиной константы k :

$$\delta = \frac{1}{k} \left(\frac{D\nu l}{\alpha g \Delta c} \right)^{1/4} \quad (2.159)$$

где D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость; l — координата на поверхности электрода, отсчитанная в вертикальном направлении от верхнего или нижнего края электрода; g — ускорение силы тяжести; Δc — разность концентраций; $\alpha = \frac{\partial\rho}{\partial c}$ — коэффициент плотности раствора электролита (ρ — плотность, а c — концентрация раствора).

Уравнение (2.159) выведено для вертикальной поверхности электрода.

Величина k получается из следующего соотношения

$$Nu = k (Pr \cdot Gr)^{1/4}$$

Здесь

$$Nu = \frac{j l}{\Delta c D} = \frac{l}{\delta} \quad \text{число Нуссельта}$$

(j — поток частиц, *частицы/см²·сек*)⁸⁷

$$Pr = \frac{\nu}{D} \quad \text{число Прантля}$$

$$Gr = \frac{l^3 g \alpha \Delta c}{\nu^2} \quad \text{число Грасгофа}$$

По данным ряда авторов константа k имеет следующие значения:

	k
Левич ^{95, 116}	0,51
Эйгар ¹¹⁷ в соответствии с теорией Шмидта, Польхаузена и Бекмана, изложенной у тен Боша ¹⁰¹	0,525
Вагнер ¹¹⁸	0,726
Кьюлеган ¹¹⁹	0,625
Тобиаш, Айзенберг и Вильке ¹²⁰	0,677

При отсутствии постороннего электролита после подстановки уравнения (2. 159) в уравнение (2. 146) получаем следующее выражение для плотности тока диффузии $i_d(l)$ в точке, расположенной на расстоянии l от края электрода, обращенного навстречу движению потока жидкости

$$i_{d, A}(l) = -z_A \cdot \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) Fk \left(\frac{D^3 ag}{\nu l} \right)^{1/4} \cdot \frac{c_A^{-3/4}}{c_A} \quad (2. 160)$$

Средняя плотность тока на электроде длиной L равна

$$i_d = \frac{1}{L} \int_0^L i_d(l) dl = \frac{4}{3} i_d(L) \quad (2. 161)$$

т. е.

$$i_d = -z_A \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) F \frac{4}{3} k \left(\frac{D^3 ag}{\nu L} \right)^{1/4} \frac{c_A^{-3/4}}{c_A} \quad (2. 162)$$

Уравнение (2. 162) соответствует уравнению, данному Иблем¹²¹ на основании упомянутых выше работ*.

Из уравнения (2. 162) следует, что предельная плотность тока диффузии i_d при естественной конвекции зависит от концентрации в степени 1,25, а не в первой степени. Эта интересная зависимость была подтверждена Вильке, Айзенбергом и Тобиашом¹²⁰ и Иблем^{121, 122}. Вагнер¹¹⁸ и Вильке, Айзенберг и Тобиаш¹²⁰ в согласии с уравнением (2. 162) установили, что средняя плотность тока пропорциональна $L^{-1/4}$. Точно так же Вагнер¹¹⁸, Вильке, Айзенберг и Тобиаш¹²⁰ и Ибль, Рюэгг и Трюмплер¹²³ подтвердили зависимость предельного тока диффузии для каждой точки поверхности $i_d(l)$ от l по уравнению (2. 160). Влияние коэффициентов диффузии и внутреннего трения на δ было установлено Вильке, Айзенбергом и Тобиашом¹²⁰ для водных растворов глицерина.

* Величину, обратную числу переноса, было бы правильнее заменить на $z_A(z_A + z_B)/z_B$.

Далее из уравнения (2. 109) после подстановки в него уравнения (2. 159) получено, что плотность тока пропорциональна $\Delta c^{5/4}$.

Кроме того, δ пропорциональна $\Delta c^{-1/4}$ так, что толщина слоя δ зависит также от плотности тока i . На основании вышеприведенных соотношений эту зависимость при естественной конвекции можно выразить $\delta \sim i^{-0,2}$.

Последнее соотношение было теоретически и экспериментально установлено Иблем, Баррада и Трюмплером¹²⁴.

На рис. 73 показана изученная этими авторами зависимость толщины диффузионного слоя от плотности

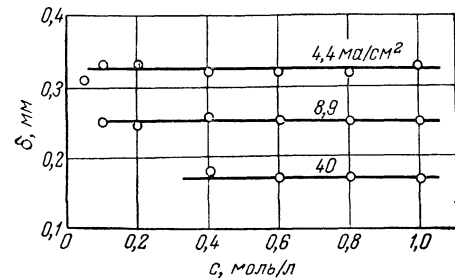
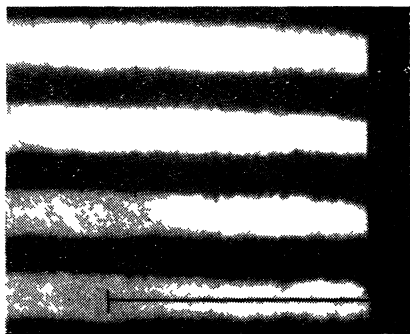
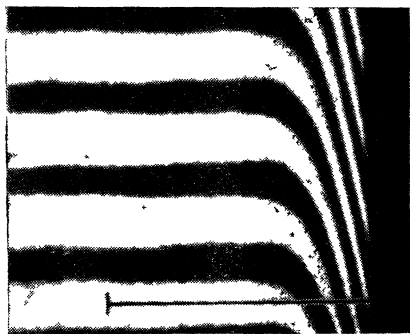


Рис. 73. Зависимость¹²⁴ толщины диффузионного слоя δ от плотности тока (числа на кривых) и концентрации c при естественной конвекции для осаждения меди из раствора CuSO_4 .

тока i . Влияние тока на диффузионный слой становится понятным, если учесть, что в одном и том же растворе увеличение



а



б

Рис. 74. Изменение концентрации внутри диффузионного слоя при естественной конвекции, определенное интерференционным методом; смещение интерференционных полос пропорционально изменению концентрации (масштабная черта = 0,1 см):

а — при протекании тока, б — без тока

тока вызывает все большее изменение плотности раствора, которое, в свою очередь, ведет к ускорению конвекции и тем самым к уменьшению толщины слоя.

Следует указать еще на исключительно удачный метод исследования распределения концентрации внутри диффузионного слоя. Это так называемый интерферометрический метод, основанный на применении шпир-прибора Антвайлера¹²⁵. С его помощью Ибль^{124, 126} смог сделать видимым распределение концентраций у поверхности электрода. На рис. 74 показан снимок¹²⁶, сделанный с помощью интерферометра. Смещение интерференционных полос при протекании тока (а) относительно их положения при отсутствии тока (б) пропорционально изменению концентрации. На этом же рисунке виден диффузионный слой с толщиной примерно 0,03 см и переход к приблизительно линейному градиенту концентрации. На рис. 75 представлена фотография в темном поле раствора с суспензией канифоли, полученная Иблем и Мюллером¹²⁶, на которой видно распределение потоков в диффузионном слое при естественной конвекции. Для определения направления потоков жидкости экспозиция на короткое время прерывалась.

Более старый метод исследования соотношений концентрации в диффузионном слое был предложен Бреннером¹²⁷. Согласно этому методу электролит после образования диффузионного слоя быстро замораживают и разрезают на тонкие слои параллельно поверхности, которые затем анализируют. Другой метод, предложенный Ридом и Грэмом¹²⁸, состоял в отсасывании электролита из участков приэлектродного пространства, находящихся на разном расстоянии от поверхности электрода.

Все эти опыты, а также приведенные выше теоретические расчеты, дают толщину слоя примерно 0,01 см, однако точная величина, как указано ранее, зависит от самых разнообразных факторов. Из-за очень малой разницы в плотности раствора у поверхности электрода и в объеме естественную конвекцию очень трудно предохранить от посторонних влияний, вследствие чего воспроизводимость опытов не очень хорошая,

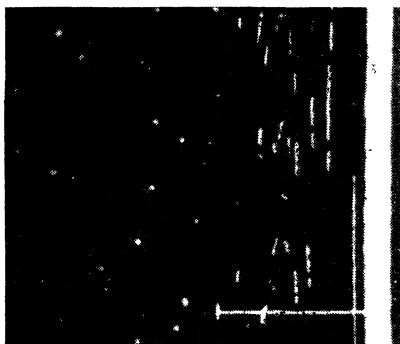


Рис. 75. Потоки раствора внутри диффузионного слоя при естественной конвекции¹²⁶ для катодного осаждения меди из 0,6 М раствора CuSO_4 с суспензией канифоли (экспозиция — 2 сек с перерывом; масштабная линия — 0,1 см; высота над краем катода — 2,5 см).

особенно если они проводятся недостаточно тщательно. Поэтому метод постоянного перемешивания дает значительно лучшую воспроизводимость по сравнению с естественной конвекцией.

§ 61. Сопротивление диффузии при постоянном токе

Понятие поляризационного сопротивления R_d , которое в дальнейшем будет называться сопротивлением диффузии, было введено Рэндлсом⁶⁵ и Эршлером¹²⁹ при исследовании перенапряжения методом переменного тока. Сопротивление диффузии было определено следующим образом:

$$R_d = \left(\frac{\partial \eta_d}{\partial i} \right)_{\eta=0} \quad (2.163)$$

и соответствовало наклону кривой зависимости потенциала от тока при равновесном потенциале ε_0 , если наблюдалось только перенапряжение диффузии.

По Феттеру^{16, 42, 130}, такое сопротивление диффузии получается дифференцированием по току i зависимости потенциала от тока, взятой из уравнений (2.93) или (2.112) при $i = 0$, соответственно $\eta = 0$.

$$R_d = \left(\frac{\partial \eta_d}{\partial i} \right)_{\eta=0} = - \frac{RT}{nF} \sum \frac{\nu_j}{i_{d,j}} = \frac{RT}{nF} \sum \left| \frac{\nu_j}{i_{d,j}} \right| \quad (2.164)$$

Следовательно, R_d можно определить, если известна суммарная электродная реакция (число электронов, участвующих в реакции, стехиометрические коэффициенты) и предельные плотности тока для всех веществ S_j , участвующих в реакции. Так как по определению ν_j всегда имеет знак, противоположный знаку плотности тока $i_{d,j}$, т. е. каждое слагаемое $\nu_j/i_{d,j} < 0$, то R_d вследствие отрицательного знака в правой части уравнения (2.164) всегда имеет положительное значение. Применение понятия «сопротивление диффузии» имеет смысл только в той области перенапряжения, где оно остается пропорциональным плотности тока. Приближенная численная оценка показывает, что это условие практически сохраняется в области перенапряжений ± 5 мв. При плотности тока, составляющей 20% от предельной плотности тока, величина η_d/i отклоняется от значения производной $\left(\frac{\partial \eta_d}{\partial i} \right)_{\eta=0}$ примерно на 10%.

Весьма интересно также определение сопротивления диффузии на основе полной поляризационной кривой. На рис. 57 (стр. 190) проведены касательные к поляризационным кривым при $|\nu_j|/n = 0,5; 1,0; 2,0$ в точке $\eta = 0, i = 0$. Как видно из уравнения (2.164), наклоны этих касательных определяют сопротивление диффузии R_d . Из уравнения (2.164) также следует, что точка

пересечения касательных с прямой, параллельной оси η и отстоящей от нее на расстоянии i_d , соответствует величине перенапряжения $R_d i_d$. Поэтому для одного вещества S_1 получаем

$$i_{d,j} R_d = \frac{RT}{F} \frac{|v_j|}{n} = 25,6 \frac{|v_j|}{n} \text{ мв} \quad (2.165)$$

На рис. 57 эти величины составляют 12,8 мв, 25,6 мв и 51,2 мв. Подобные соотношения имеют место также для кривых, представленных на рис. 59.

Рассмотрим в качестве примера (для пояснения способа вычисления общего сопротивления диффузии из частей, соответствующих отдельным веществам) поляризационные кривые, изображенные на рис. 59. Суммарная электродная реакция в этом случае имеет следующий вид: $2S_1 + S_2 \rightleftharpoons 3S_3 + 2e^-$. Тогда, если принять $v_1 = -2$; $v_2 = -1$; $v_3 = 3$ и $n = 2$, получается следующее выражение сопротивления диффузии для данной электродной реакции:

$$R_d = \frac{RT}{2F} \left(\frac{2}{|i_{d,1}|} + \frac{1}{|i_{d,2}|} + \frac{3}{|i_{d,3}|} \right)$$

Это выражение можно получить также графическим путем из кривых рис. 59, если сложить величины, определяющие наклон отдельных кривых.

§ 62. Импеданс диффузии при переменном токе

Для получения стационарного значения градиента концентрации необходимо определенное время, поэтому после изменения плотности тока новое стационарное состояние достигается во времени асимптотически. Изменяющийся во времени ток обуславливает изменение во времени распределения концентрации.

Расчет распределения концентраций при протекании синусоидального переменного тока, проведенный Варбургом¹³¹ и Крюгером¹³², указывает на появление концентрационной волны, которая с некоторым затуханием отходит от поверхности электрода в глубь раствора, причем эта концентрационная волна сдвинута по фазе на 45° относительно волны переменного тока. Это означает, что максимум концентрации появляется только через $1/8$ периода колебаний после достижения максимума тока.

Рассмотрим вкратце вывод концентрационной волны по Варбургу и Крюгеру. Для времени t и на расстоянии ξ от поверхности электрода изменение концентрации электролита определяется вторым законом Фика

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \xi^2} \quad (2.166)$$

где D — коэффициент диффузии.

Плотность переменного тока

$$i = I \sin \omega t \quad (2.167)$$

которая соответствует граничному условию, полученному на основе закона Фарадея и 1-го закона Фика

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = - \frac{I v_j}{n F D_j} \sin \omega t \quad (2.168)$$

определяет решение уравнения (2.166)

$$c_j(\xi, t) = \bar{c}_j + A e^{-\xi/\xi_0} \sin(\omega t - 2\pi\xi/\lambda + \beta) \quad (2.169)$$

Последнее выражение представляет собой уравнение концентрационной волны с затуханием, направленной в глубь раствора, со сдвигом по фазе на β при $\xi = 0$.

После вычисления частных производных функций $c(\xi, t)$ (2.169) по t и ξ и их подстановки в уравнение второго закона Фика (2.166) можно определить связь между величинами ξ_0 и λ путем сравнения коэффициентов. Она имеет вид

$$\xi_0 = \lambda / 2\pi \quad (2.170)$$

где

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad \text{и} \quad \lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$$

Величина ξ_0 является расстоянием от поверхности электрода, на котором амплитуда концентрационной волны уменьшается в $1/e$, т. е. в 0,372 раза, а λ — длина концентрационной волны.

На основании граничного условия, согласно которому величина c_j для $\xi \rightarrow \infty$ принимает некоторое определенное конечное значение, корень $\sqrt{2D/\omega}$ должен иметь положительный знак. Из уравнений (2.169) и (2.170) следует, что за один период амплитуда концентрационной волны уменьшается в $e^{-2\pi} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ раз, т. е. волна чрезвычайно быстро затухает.

Первая частная производная c_j по ξ при $\xi = 0$ после сравнения с граничным условием (2.168) дает величины β и A . Вследствие того что $\text{tg } \beta = -1$, значение β составляет $-\pi/4$, а для A получается следующее выражение:

$$A = \frac{I v_j}{n F \sqrt{D_j \omega}} \quad (2.171)$$

Итак, уравнение концентрационной волны после подстановки выражений для A и β в уравнение (2.169) имеет следующий вид

$$c_j(\xi, t) = \bar{c}_j + \frac{I v_j}{n F \sqrt{D_j \omega}} e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} \xi} \cdot \sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \xi - \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.172)$$

На рис. 76 показано распространение концентрационной волны для трех частот $\omega/2\pi = 0,1, 1,0$ и 10 кГц при одинаковом коэффициенте диффузии $D_j = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Пунктирные кривые показывают падение амплитуды концентрационной волны $Ae^{-\xi/\xi_0}$. Во всех трех случаях расчет проводился для одних и тех же плотностей тока, что ясно видно по одинаковому исходному значению $\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}$ на всех кривых. Можно также отметить, что

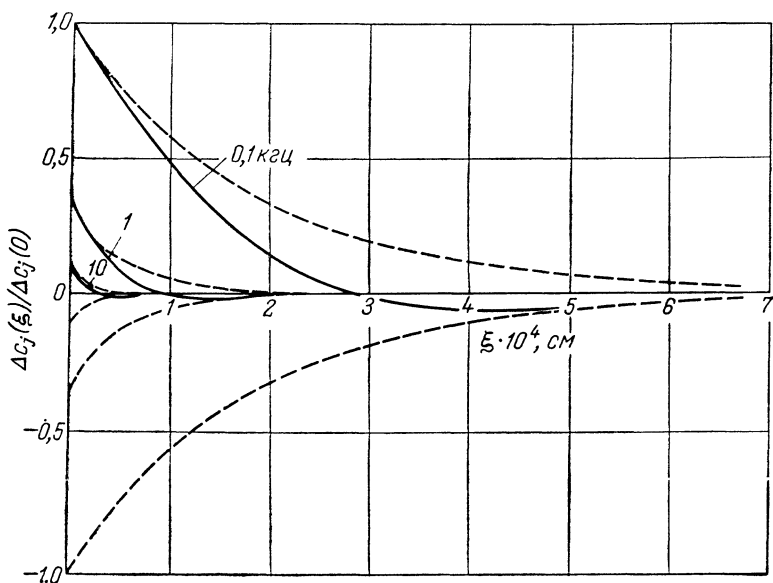


Рис. 76. Распространение концентрационной волны в растворе [по ур. (2. 172)] для $D_j = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и различных частот $\omega/2\pi = 0,1; 1,0$ и 10 кГц (числа на кривых) при одинаковой плотности тока. Пунктирные кривые изображают уменьшение амплитуды.

глубина проникновения волны ξ_0 и амплитуда уменьшаются пропорционально корню квадратному из частоты.

Уравнение (2. 172) справедливо только в том случае, если толщина диффузионного слоя δ остается большой по сравнению с глубиной проникновения волны $\xi_0 \ll \delta$. При очень малых частотах это условие не выполняется. Для последнего случая Розбраг и Лэш Миллер¹³³ дали более сложное по сравнению с (2. 172) выражение концентрации $c_j(\xi, t)$, вывод которого, однако, возможен только с помощью разложения в ряд Фурье.

Изменение концентрации $\Delta c_j = c_j(0, t) - \bar{c}_j$ у поверхности электрода обуславливает, как и в случае постоянного тока, пере-напряжение диффузии $\eta_d(t)$, которое определяется уравнением

(2. 83), причем величина этого перенапряжения меняется во времени синусоидально. Подставив уравнение (2. 172) сначала только для одного вещества S_j в уравнение (2. 83), получим с хорошим приближением для $\Delta c_j \ll c_j$

$$\eta_{\text{д}} = \frac{v_j RT}{nF} \ln \frac{c_j}{c_j} = \frac{IRT v_j^2}{n^2 F^2 c_j \sqrt{D_j \omega}} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \quad (2. 173)$$

Если в электродной реакции участвует большее количество веществ, концентрации которых уменьшаются у поверхности электрода, то после решения уравнения (2. 172) для всех веществ S_j и подстановки полученных значений концентраций в уравнение (2. 83) для общего перенапряжения диффузии $\eta_{\text{д}}$ при малых амплитудах $\eta_{\text{д}} \ll v_j RT / (nF)$ получим

$$\eta_{\text{д}} = I \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \quad (2. 174)$$

для $i = I \sin \omega t$ и $\eta_{\text{д}} \ll v_j RT / (nF)$

Таким образом, перенапряжение диффузии отстает по фазе от тока на 45° . В данном случае отношение перенапряжения к плотности тока нельзя представить в виде омического сопротивления, как это делалось для перенапряжения перехода или перенапряжения диффузии при постоянном токе. Следовательно, такой сдвиг фазы соответствует эквивалентной схеме, в которой емкость связана с омическим сопротивлением. Частное от деления амплитуды перенапряжения $\eta_{\text{д, макс}}$ на максимальную плотность тока $Z_{\text{д}} = \eta_{\text{д, макс}} / I$ является *импедансом диффузии с емкостным углом сдвига* $\varphi = \pi/4$

$$Z_{\text{д}} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} \quad (2. 175)$$

Это уравнение, уже давно выведенное Варбургом¹³¹ и Крюгером¹³² для одного вещества, было использовано на практике значительно позднее Рэндлсом⁶⁵, Эршлером¹²⁹, Фальком и Ланге¹³⁴, а также Гериспером¹³⁵. Для сферического электрода соответствующее уравнение было выведено Гериспером¹³⁵, однако оно отличается от обычных соотношений, выведенных для плоского электрода, только при весьма малых величинах радиуса $\bar{r} < \sqrt{2D/\omega}$. Общий случай для плоского электрода с учетом всех веществ, участвующих в суммарной электродной реакции, был исследован Феттером¹³⁶ на основе уравнения (2. 175).

В соответствии с данными указанных выше авторов импеданс диффузии может быть представлен в виде эквивалентной схемы

(рис. 77), которая состоит из омического сопротивления диффузии R_d или R'_d и емкости диффузии C_d или C'_d , соединенных последовательно ($R_d C_d$) или параллельно ($R'_d C'_d$). Однако в связи с тем, что перенапряжение диффузии при переменном токе согласно уравнению (2.174) смещено по фазе на 45° относительно тока, между сопротивлением и емкостью диффузии должно соблюдаться следующее соотношение:

$$R_d = \frac{1}{\omega C_d} \quad \text{или} \quad R'_d = \frac{1}{\omega C'_d} \quad (2.176)$$

так как при сдвиге фаз на 45° омическая и емкостная составляющие в общем импедансе должны быть равны между собой.

Комбинируя величины R_d и C_d , получим импеданс эквивалентной схемы для последовательного

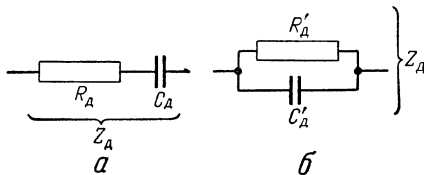


Рис. 77. Эквивалентная схема импеданса диффузии:

а — в последовательном соединении;
б — в параллельном соединении (фазовый угол 45°).

$$Z_d = \sqrt{R_d^2 + \frac{1}{\omega^2 C_d^2}} = \sqrt{2} \cdot R_d = \frac{\sqrt{2}}{\omega C_d} \quad (2.177a)$$

и параллельного соединений

$$\frac{1}{Z_d} = \sqrt{\frac{1}{(R'_d)^2} + \omega^2 C'_d{}^2} = \frac{\sqrt{2}}{R'_d} = \sqrt{2} \cdot \omega C'_d \quad (2.177b)$$

Элементы эквивалентной схемы, представленной на рис. 77, в соответствии с уравнением (2.175) определяются в следующем виде для последовательного соединения:

$$R_d = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} \quad (2.178a)$$

$$C_d = \frac{n^2 F^2}{RT} \sqrt{\frac{2}{\omega}} \cdot \frac{1}{\sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}}}$$

* Обозначение для емкости диффузии не следует путать с тем же обозначением емкости диффузного двойного слоя (§ 46).

и для параллельного соединения

$$R'_d = \frac{RT}{n^2 F^2} \sqrt{\frac{2}{\omega}} \sum \frac{v_j^2}{\bar{c}_j \sqrt{D_j}} \quad (2.178б)$$

$$C'_d = \frac{n^2 F^2}{RT} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{1}{\sum \frac{v_j^2}{\bar{c}_j \sqrt{D_j}}}$$

Сопротивление диффузии $R_d (= 1/\omega C_d)$ является линейной функцией величины $1/\sqrt{\omega}$, где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота и f — частота в *гц*. Наклон прямой, изображающей эту функцию, зависит от величины суммы в уравнениях (2.178а, б) и тем самым от величин концентраций \bar{c}_j и коэффициентов диффузии D_j веществ, участвующих в суммарной электродной реакции. Для $\omega \rightarrow \infty$ сопротивление диффузии $R_d \rightarrow 0$, а следовательно, и общий импеданс диффузии $Z_d \rightarrow 0$. Таким образом, как видно из рис. 76, влияние диффузии становится все меньше и меньше по мере увеличения частоты. Указанная зависимость сопротивления диффузии от частоты была установлена сначала Рэндлсом⁶⁵, а затем Гершпером^{2,135} и Феттером¹³⁶, о чем будет сказано подробнее в экспериментальной части.

При протекании переменного тока перенапряжение диффузии никогда не может быть измерено отдельно, так как всегда накладывается влияние емкости двойного слоя $C_{дв}$. Емкость двойного слоя обуславливает дальнейшее увеличение емкостного сдвига фазы до значений, больших 45° , на что указал еще Крюгер¹³². Это влияние будет рассмотрено позднее при обсуждении электрохимических процессов, сопровождающихся совместным появлением различных видов перенапряжения.

§ 63. Зависимость перенапряжения диффузии от времени при заданной плотности тока (гальваностатические условия)

а) Зависимость перенапряжения диффузии от времени в отсутствие конвекции в растворе электролита

Достижение стационарного значения перенапряжения диффузии требует определенного времени по двум причинам. Во-первых, часть тока расходуется на зарядку емкости двойного слоя. Во-вторых, для появления градиента концентраций у поверхности электрода в соответствии с законом Фарадея необходимо определенное количество электричества, которое при заданном токе (гальваностатические условия) может быть доста-

влено только в течение определенного времени. Здесь будет рассмотрен только последний эффект без учета влияния емкости двойного слоя.

Зависимость перенапряжения диффузии от времени определяется изменением во времени величин концентраций $c_j(0, t)$ у поверхности электрода по уравнению (2. 83). Для простоты будем рассматривать процесс при избытке постороннего электролита, так чтобы коэффициенты активности, коэффициенты диффузии и числа переноса оставались постоянными и можно было не учитывать влияние электрического поля на диффузионный слой. Так как этот вопрос достаточно сложен, то он будет рассматриваться без учета гомогенного химического равновесия.

Разберем более простой случай, когда диффузионный слой предполагается бесконечно большим ($\delta \rightarrow \infty$). Как следует из § 60б, это условие фактически никогда не выполняется, так как даже в неперемешиваемом растворе всегда имеет место естественная конвекция. Однако в очень вязком электролите такая конвекция весьма незначительна, так что для него рассматриваемые ниже соотношения в основном верны. Если время не очень велико, т. е. корень квадратный из среднего значения квадрата смещения (корень дисперсии) $\ast \sqrt{(\Delta\xi)^2} = \sqrt{2Dt}$ достаточно мал по сравнению с вероятной толщиной диффузионного слоя δ , то можно принять предположение о том, что $\delta \rightarrow \infty$.

Зависимость концентрации $c_j(\xi, t)$ у поверхности электрода от времени и расстояния после включения постоянного тока с плотностью i при отсутствии конвекции была найдена еще Вебером¹³⁷ и Зандом¹³⁸. Решение Вебера основывается на рядах Фурье, которые, однако, при некоторых условиях плохо сходятся. Занд в своем решении использовал интеграл вероятности Гаусса, который может быть вычислен сравнительно легко.

Вебер и Занд исходили из второго закона Фика

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \xi^2} \quad (2. 179)$$

и интегрировали это уравнение в частных производных при следующих граничных условиях:

$$\frac{iv_j}{nF} = -D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \quad (2. 180a)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} c_j(\xi, t) = \bar{c}_j \quad (2. 180б)$$

$$c_j(\xi, 0) = \bar{c}_j \quad (2. 180в)$$

* Это равенство является законом Эйнштейна — Смолуховского, $\sqrt{(\Delta\xi)^2}$ — смещение частиц в процессе диффузии за время t . Подробнее см. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т. 1, Издательство, 1962, стр. 23, 68; Левин В. Г., Введение в статистическую физику, ГИТТЛ, 1954, § 60.

Уравнение (2.180в) указывает, что при $t = 0$ на любом расстоянии от поверхности электрода ξ концентрация должна иметь значение \bar{c}_j . Согласно уравнению (2.180б) это значение \bar{c}_j в середине раствора на бесконечно большом расстоянии от поверхности $\xi \rightarrow \infty$ (отсутствие конвекции) должно оставаться постоянным. По закону Фарадея при плотности тока i на электроде образуется или потребляется (последнее при отрицательном значении iv_j) iv_j/nF моль \cdot см $^{-2} \cdot$ сек $^{-1}$ вещества и в соответствии с первым законом Фика $\left[-D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}\right]$ диффундирует к поверхности электрода или от нее. Таким образом, получаем граничное условие (2.180а), которое соответствует уравнению (2.89).

Результатом интегрирования по Занду¹⁸³ является следующее уравнение:

$$c_j = \bar{c}_j + \frac{iv_j}{nF} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D_j}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t'}} \cdot e^{-\frac{\xi^2}{4D_j t'}} dt' \quad (2.181)$$

На рис. 78 показано изменение разности концентраций $\Delta c_j = c_j - \bar{c}_j$ в зависимости от расстояния ξ от поверхности электрода для различных моментов времени t после включения плотности тока i .

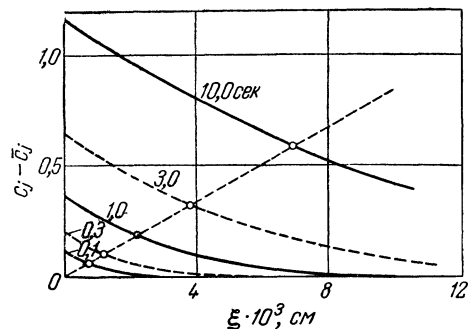


Рис. 78. Зависимость [по ур. (2.181)] разности концентраций от расстояния ξ от поверхности электрода для различных моментов времени после включения плотности тока (числа на кривых) ($D_j = 10^{-6}$ см $^2 \cdot$ сек $^{-1}$).

Кружочки на кривых отмечают расстояние, на котором Δc_j составляет половину своей величины при $\xi = 0$. При этом необходимо отметить, что это расстояние пропорционально \sqrt{t} . [По ур. (2.182) для $v_j/n = +1$, $i = 0,1$ ма \cdot см $^{-2}$ единица концентрации составляет 10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$].

Зная распределение концентраций в электролите, можно объяснить влияние диффузионного слоя, возникающего вследствие перемешивания или естественной конвекции,

на исследуемый процесс. До тех пор пока на расстоянии δ , соответствующем толщине диффузионного слоя, не наблюдалось никаких значительных изменений концентрации [$\Delta c_j(\delta) \ll \Delta c_j(0)$], влияние конвекции не наблюдается.

Наиболее существенной величиной для определения перенапряжения диффузии η_d и его зависимости от времени является

Δc_j при $\xi = 0$. Учитывая, что $e^{-\xi^2/4D_j t}$ в уравнении (2.181) при $\xi = 0$ становится равной 1, интегрируем функцию $c_j(0, t)$ и получаем следующее выражение для зависимости концентрации от времени:

$$c_j(0, t) = \bar{c}_j + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{iv_j}{nF \sqrt{D_j}} \sqrt{t} \quad (2.182)$$

Таким образом, концентрация у поверхности электрода меняется пропорционально корню квадратному из времени, т. е. сначала быстро, а затем медленнее.

Если направление тока таково, что концентрация вещества у поверхности уменьшается, т. е. разность концентраций $\Delta c_j = c_j(0, t) - \bar{c}_j$ отрицательна, то через определенное *переходное время* τ_j концентрация у поверхности принимает значение $c_j(0, \tau_j) = 0$. По истечении этого переходного времени τ наблюдается скачкообразный, очень быстрый подъем перенапряжения диффузии, т. е. то же самое, что происходит при хотя бы незначительном увеличении плотности тока в области предельного тока. Величина этого переходного времени определяется по Занду¹³⁸ и Караогланову¹¹³ из уравнения (2.182)

$$\tau_j = \frac{\pi}{4} D_j \left(\frac{nF}{iv_j} \frac{\bar{c}_j}{c_j} \right)^2 \quad (2.183)$$

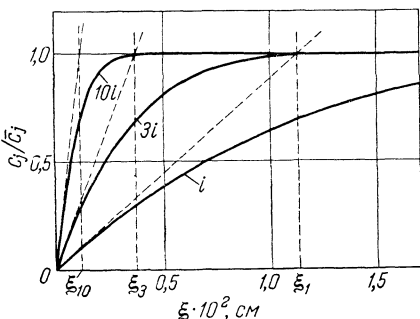


Рис. 79. Зависимость [по ур. (2.181)] концентрации c_j (за единицу принята \bar{c}_j) от расстояния от поверхности электрода в момент времени τ (переходное время) для различных плотностей тока $i, 3i, 10i$ (кривые).

Пример: при $D_j = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $i = 0,1 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$, $v_j/n = 1$ и $\bar{c}_j = 1,17 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ переходное время $\tau = 10 \text{ сек}$ (соответственно $1,11 \text{ сек}$ при $3i$ и $0,1 \text{ сек}$ для $10i$).

Таким образом, эта величина, названная Батлером и Армстронгом¹³⁹ «*transition times*», обратно пропорциональна квадрату плотности тока.

На рис. 79 показана зависимость между концентрацией и расстоянием от поверхности электрода при различных плотностях тока и соответствующих величинах переходного времени, т. е. после достижения значения $c_j(0, t) = 0$. В соответствии с уравнением (2.180а) касательные, проведенные к кривым в точке $\xi = 0$,

имеют наклон $\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = -\frac{iv_j}{nFD_j}$, а в точке пересечения этих касательных с прямой $c_j/\bar{c}_j = 1$ координата равна

$$\xi_a = \frac{nF}{|iv_j|} D_j \bar{c}_j \quad (2.184)$$

Если подставить $nF\bar{c}_j/iv_j = 2\sqrt{\tau/\pi D_j}$ из уравнения (2.183) в уравнение (2.184), то получим

$$\xi_a = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{2D_j\tau_j} = 0,8 \sqrt{2D_j\tau_j} \quad (2.185)$$

Следовательно, ξ_a равна $\sqrt{2/\pi} = 0,8$ корня среднего значения квадрата смещения для переходного времени.

Интересно также рассмотреть зависимость перенапряжения диффузии η_d от времени после включения тока i до момента времени t . Перенапряжение диффузии определяется уравнением (2.83), поэтому для его вычисления необходимо знать величины c/\bar{c}_j всех веществ, участвующих в электродной реакции. Из уравнения (2.182) получим соотношение

$$\frac{c_j}{\bar{c}_j} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{iv_j}{nF\bar{c}_j \sqrt{D_j}} \sqrt{t} = 1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}} \quad (2.186)$$

так как коэффициент перед \sqrt{t} в соответствии с уравнением (2.183) имеет значение $\pm 1/\sqrt{\tau_j}$. Знак перед $\sqrt{t/\tau_j}$ в уравнении (2.186) выбирается в зависимости от характера изменения концентрации вещества: отрицательный знак означает обеднение, а положительный — обогащение раствора у поверхности электрода реагирующим веществом. Перенапряжение диффузии с учетом уравнения (2.186) можно записать как функцию времени (знак соответствует iv_j):

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \sum v_j \ln \left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}} \right) \quad (2.187)$$

В данном рассмотрении не учитывается влияние емкости двойного слоя, поэтому теоретически при $t = \tau_j$ для $iv_j < 0$ перенапряжение диффузии увеличивается безгранично.

б) Зависимость перенапряжения диффузии от времени при конвекции в растворе электролита

Наличие конвекции ведет к ограничению толщины диффузионного слоя, как это было подробно описано в § 60. В этом случае изменение концентрации не может распространиться на сколько

угодно далекое расстояние от поверхности электрода. В математическом отношении это ограничение диффузии означает изменение граничных условий уравнения (2. 180б). В результате конвекции в любой момент времени t концентрация $c_j(\delta, t)$ на внешней границе диффузионного слоя $\xi = \delta$ должна быть равна \bar{c}_j . Вместо уравнения (2. 180б) нужно использовать граничное условие

$$c_j(\delta, t) = \bar{c}_j \quad (2. 188)$$

Другие граничные условия, выраженные уравнениями (2. 180а) и (2. 180в), остаются неизменными.

Розбраг и Лэш Миллер¹³³ проинтегрировали * дифференциальное уравнение в частных производных (2. 179) (второй закон Фика) при указанных граничных условиях и нашли решение в форме рядов Фурье. Общее решение для разности концентраций $\Delta c_j(\xi, t) = c_j(\xi, t) - \bar{c}_j$ имеет следующий вид:

$$c_j(\xi, t) - \bar{c}_j = \frac{iv_j}{nF} \cdot \frac{\delta}{D_j} \left[\left(1 - \frac{\xi}{\delta}\right) - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 D_j t}{4\delta^2}} \cos\left(\frac{(2m-1)\pi}{2} \cdot \frac{\xi}{\delta}\right) \right] \quad (2. 189)$$

Для больших значений времени t сумма в уравнении (2. 189) становится очень малой и при $t \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Отсюда

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta c_j(\xi, t) = \frac{iv_j \delta}{nF D_j} \left(1 - \frac{\xi}{\delta}\right) \quad (2. 190)$$

Уравнение (2. 190) указывает на линейное падение концентрации (с увеличением ξ) внутри диффузионного слоя толщиной δ , как это показано на рис. 56. Сумма в уравнении (2. 189) представляет собой отклонение от стационарного состояния для времени t .

На рис. 80 представлена зависимость по Розбрагу и Лэш Миллеру¹³³ соотношения $\Delta c_j(\xi, t) / \Delta c_j(0, \infty)$, т. е. величины, заключенной в квадратные скобки в уравнении (2. 189), от значения ξ/δ для различных величин времени t . Величину

$$t_0 = \frac{\delta^2}{\pi^2 D_j} \quad (2. 191)$$

* Розбраг и Лэш Миллер использовали уравнение $\frac{\partial c_j}{\partial t} = 0$ при $\xi = \delta$, эквивалентное уравнению (2.188), и уравнение $\frac{\partial c_j}{\partial \xi} = 0$ для $t = 0$, эквивалентное уравнению (2. 180в).

в экспоненциальном выражении в уравнении (2. 189) можно рассматривать как постоянную времени для установления стационарного линейного градиента диффузии. Величина t_0 тесно связана с временем t_δ , необходимым для достижения среднего значения квадрата смещения $\delta^2 = 2D_j t_\delta$, и переходным временем τ (в § 63а). Подставляя в уравнение (2. 191) значение δ^2 , получим

$$t_0 = \frac{2}{\pi^2} t_\delta = 0,2025 t_\delta \quad (2. 192)$$

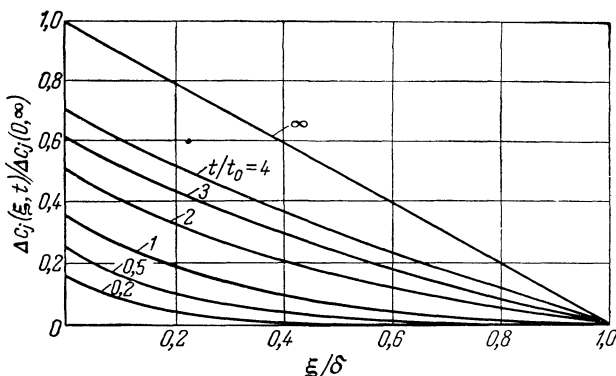


Рис. 80. Зависимость ¹³³ [по ур. (2. 189)] разности концентраций $\Delta c_j(\xi, t)$, отнесенной к стационарной конечной концентрации на поверхности ($\xi = 0$), от расстояния ξ от поверхности электрода (за единицу принята толщина диффузионного слоя δ) после включения постоянной плотности тока i для разных величин t/t_0 (числа на кривых).

На рис. 80 нанесены кривые для различных значений t/t_0 от 0,2 до 4. Прямая соответствует стационарному распределению концентраций для $t/t_0 = \infty$.

Для вычисления перенапряжения диффузии η_d непосредственно необходимо знать только значение $c_j(0, t)/\bar{c}_j$ у поверхности электрода. Из уравнения (2. 189) для $\xi = 0$ получим следующее выражение, также найденное Розбрагом и Лэш Миллером ¹³³

$$c_j(0, t) - \bar{c}_j = \frac{i v_j}{n F} \cdot \frac{\delta}{D_j} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \cdot e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 D_j}{4\delta^2} t} \right] \quad (2. 193)$$

Зависимость концентрации у поверхности электрода от времени, выраженная уравнением (2. 193), представлена на рис. 81 для величины $\Delta c_j(0, t) / \Delta c_j(0, \infty)$, т. е. для отношения разности концентраций в момент времени t (t_0 — константа времени, $t_0 = \delta^2 / \pi^2 D_j$) к стационарной разности концентраций. Из уравнения (2. 193) и рис. 81 видно, например, что при

$t = 16t_0$ достигнута концентрация, отличающаяся от стационарной на 1,4%, и при $t = 20t_0$ на 0,5%. Для $t > 1,5t_0$ уравнение (2. 193) переходит в

$$c_j(0, t) - \bar{c}_j \approx \frac{iv_j}{nF} \cdot \frac{\delta}{D_j} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-t/4t_0} \right] \quad (2. 194)$$

так как в этом случае можно ограничиться первым членом суммы.

Из рис. 80 видно также, что при $t < 2t_0$ величины наклона кривых при $\xi = \delta$ значительно меньше, чем при $\xi = 0$. Это означает, что из количества вещества, поступающего из электролита к поверхности при $\xi = 0$, почти ничего не приходится на поток извне диффузионного слоя.

Наоборот, при стационарном состоянии $t/t_0 = \infty$ оба потока выравниваются. Поэтому, если время $t < 2t_0$, выделение диффузионного слоя до $\xi = \delta$ не имеет значения для протекания процесса диффузии. Следовательно, при $t < 2t_0$ можно проводить расчеты со значительной степенью точности по уравнениям диффузии, применяемым к растворам без перемешивания (см. § 63а). Если использовать параболическое уравнение (2. 182), ошибка при расчете разности концентраций $\Delta c_j(0, t)$ при $t = 2t_0$ составляет 0,12%, а для $t = t_0$ только $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Розбраг и Лэш Миллер¹³³ показали математически, что уравнение (2. 193) для малых t/t_0 переходит в уравнение (2. 182), выведенное для неограниченной в пространстве диффузии.

Зависимость перенапряжения диффузии от тока и времени можно представить в более наглядной форме. Обозначим сумму в уравнении (2. 193) буквой

$$\sigma = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} e^{-\frac{(2m-1)^2}{4t_0} t} \quad (2. 195)$$

Тогда в соответствии с уравнением (2. 193)

$$\frac{c_j(0, t)}{\bar{c}_j} = 1 + \frac{iv_j}{nF} \cdot \frac{\delta}{c_j D_j} (1 - \sigma) \quad (2. 196)$$

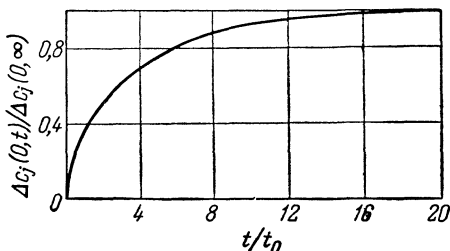


Рис. 81. Зависимость¹³³ разности концентраций $\Delta c_j(0, t)$, отнесенной к стационарной разности концентраций $\Delta c_j(0, \infty)$, от времени (от t/t_0) после включения постоянного тока для конечной толщины диффузионного слоя δ .

После подстановки величины [из ур. (2. 91) и (2. 145)] предельной плотности тока диффузии в уравнение (2. 196) получим соотношение, выведенное Эйгаром и Боуденом ⁷⁷

$$\frac{c_j(t)}{\bar{c}_j} = 1 - (1 - \sigma) \frac{i}{i_{д, j}} \quad (2. 197)$$

При $\sigma = 0$, т. е. при $t \rightarrow \infty$, это уравнение переходит в (2. 92), справедливое в стационарных условиях.

После подстановки уравнения (2. 197) в общее выражение для перенапряжения диффузии (2. 83) получается зависимость перенапряжения диффузии от времени и плотности тока

$$\eta_{д} = \frac{RT}{nF} \sum v_j \ln \left[1 - (1 - \sigma) \frac{i}{i_{д, j}} \right] \quad (2. 198)$$

При $\sigma = 0$, т. е. при $t \rightarrow \infty$, уравнение (2. 198) превращается в уравнение (2. 93).

В работе Батлера¹⁴⁰ рассмотрена интересная зависимость перенапряжения диффузии от времени при включении тока диффузии, равного предельной плотности тока $i = i_{д, j}$. В этом случае уравнение (2. 197) обращается в $c_j(t)/\bar{c}_j = \sigma$. С другой стороны, для $t > 1,5 t_0$ справедливо уравнение (2. 194), вследствие чего получаем $\sigma \approx (8/\pi^2) e^{-t/4t_0}$. Отсюда, если рассматривать только одно вещество S_j , перенапряжение диффузии равно

$$\eta_{д} = - \frac{RT v_j}{nF} \left(\frac{t}{t_0} - \ln \frac{8}{\pi^2} \right) \quad (2. 199)$$

Таким образом, в данном случае *перенапряжение диффузии возрастает пропорционально времени*.

Наконец, следует отметить, что Розбраг и Лэш Миллер ¹³³ в своей обстоятельной статье исследовали изменение концентрации при скачкообразном переключении тока через определенные промежутки времени t_1 , t_2 и т. д. Кроме того, те же авторы определили распределение концентраций в диффузионном слое толщиной δ при протекании переменного тока, причем оказалось, что для больших величин $\delta \sqrt{\omega/D_j}$ сохраняется уравнение (2. 172), полученное Варбургом ¹³¹.

§ 64. Зависимость предельной плотности тока диффузии от времени при заданном перенапряжении диффузии (потенциостатические условия)

а) Зависимость предельной плотности тока диффузии от времени в отсутствие конвекции в растворе электролита

Условие, при котором задается перенапряжение диффузии, что означает постоянство $\Delta c_j(0, t)$ у поверхности электрода при $\xi = 0$ для $0 < t < \infty$, называется *потенциостатическим*. Вначале ток, который необходим для поддержания постоянства этой разности концентраций, очень велик вследствие большого градиента концентрации, но затем уменьшается во времени. В настоящем разделе рассматривается изменение во времени этой плотности тока, причем сначала, как и в § 63а, расчеты проводятся для бесконечно большого диффузионного слоя, т. е. при $\delta \rightarrow \infty$.

Коттрелл¹⁴¹ решил эту проблему на основе фундаментальных работ Стефана¹⁴² по исследованию процессов диффузии. Сразу же после включения перенапряжения значение концентрации в некотором чрезвычайно тонком слое у поверхности электрода становится равным значению $c_j(0, t) = \text{const}$, заданному величиной перенапряжения и отличному от концентрации в объеме раствора. Вследствие диффузии это изменение концентрации передвигается все глубже и глубже в середину раствора электролита. Количество вещества, необходимое для этого изменения концентрации, обеспечивается в соответствии с законом Фарадея.

Таким образом, речь идет о чисто диффузионной проблеме, которая описывается вторым законом Фика, т. е. уравнением (2. 179). В любой момент времени t при $\xi = 0$ концентрация должна быть равна величине $c_j(0, t) = \bar{c}_j$, определяемой значением перенапряжения, а при $\xi \rightarrow \infty$ концентрация $c_j(\infty, t) = \bar{c}_j$, т. е. равна концентрации в середине раствора. Для $t = 0$ в диффузионной области ($\xi > 0$) не имеется градиента концентрации, поэтому можно записать следующие граничные условия:

$$c_j(0, t) = \bar{c}_j \quad (2. 200a)$$

$$c_j(\infty, t) = \bar{c}_j \quad (2. 200б)$$

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi} \right)_{t=0, \xi > 0} = 0 \quad (2. 200в)$$

Решение дифференциального уравнения в частных производных (2. 179) при этих граничных условиях (2. 200) имеет следующий вид:

$$\frac{c_j(\xi, t) - \bar{c}_j}{c_j - \bar{c}_j} = \frac{\Delta c_j(\xi, t)}{\Delta c_j(0, t)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\xi}{2\sqrt{D_j t}}}^{\infty} e^{-u^2} du \quad (2. 101)$$

и представляет собой интеграл вероятностей Гаусса. Дифференцированием по t и ξ можно проверить справедливость уравнения (2. 201)*. На рис. 82 показана функция $c_j(\xi, t)$ по уравнению (2. 201) для различных величин времени t в зависимости от расстояния от поверхности электрода ξ .

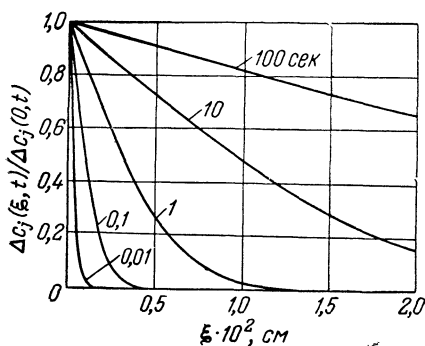


Рис. 82. Зависимость [по ур. (2. 201) при $D_j = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$] разности концентраций $\Delta c_j(\xi, t)$, отнесенной к стационарной разности концентраций $\Delta c_j(0, t)$ при $\xi = 0$, от расстояния ξ от поверхности электрода при различном t (числа на кривых).

Количество вещества, диффундирующее к поверхности электрода или от нее, должно пополняться или потребляться в результате протекания тока в соответствии с законом Фарадея. По первому закону Фика это количество пропорционально градиенту концентрации $\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}$ у поверхности электрода. Вследствие этого плотность тока, как и в уравнении (2. 180а), определяется следующим уравнением

$$i = - \frac{n}{\nu_j} F D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \quad (2. 202)$$

* Производная функции $F(x) = \int_0^x f(u) du$ равна

$$\frac{dF(x)}{dx} = f[g(x)] \frac{dg(x)}{dx}$$

Следовательно, для

$$F(\xi, t) = \int_{\xi/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-u^2} du$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\xi}{4t\sqrt{Dt}} e^{-\xi^2/4Dt}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = - \frac{1}{2\sqrt{Dt}} e^{-\xi^2/4Dt}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} = \frac{\xi}{4Dt\sqrt{Dt}} e^{-\xi^2/4Dt}$$

так что выполняется второй закон Фика [ур. (2. 179)].

Для вычисления плотности тока i необходимо знать величину $\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}$, которая определяется дифференцированием уравнения (2.201)

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = -\frac{\Delta c_j(0, t)}{\sqrt{\pi D_j t}} \quad (2.203)$$

где $\sqrt{\pi D_j t}$ — толщина слоя δ .

После подстановки уравнения (2.203) в (2.202) получаем

$$i = \frac{n}{\nu_j} F \Delta c_j(0, t) \sqrt{\frac{D_j}{\pi t}} \quad (2.204)$$

Разность концентраций $\Delta c_j(0, t) = c_j(0, t) - \bar{c}_j$ задается величиной перенапряжения диффузии η_d . Если в процессе диффузии участвуют несколько веществ S_j , то расчет величин концентраций c_j у поверхности для заданного значения перенапряжения диффузии становится довольно сложным. Однако решение будет простым, если диффундирует лишь одно вещество, как, например, к электроду Me/Me^{z+} , или если в величине перенапряжения диффузии, полученной из уравнения $\eta_d = (RT/nF) \sum \nu_j \ln c_j / \bar{c}_j$, слагаемые, соответствующие всем веществам S_j , кроме исследуемого, настолько малы, что ими можно пренебречь. Тогда

$$\eta_d = \frac{RT\nu_j}{nF} \ln \frac{c_j}{\bar{c}_j} \quad (2.205)$$

Отсюда

$$\Delta c_j(0, t) = c_j - \bar{c}_j = \bar{c}_j \left(e^{\frac{nF}{\nu_j RT} \eta_d} - 1 \right) \quad (2.206)$$

Наконец, подставив уравнение (2.206) в (2.204), получаем выведенное Коттреллом¹⁴¹ выражение для зависимости плотности тока диффузии от времени

$$i = \frac{n}{\nu_j} F \sqrt{\frac{D_j}{\pi}} \cdot \bar{c}_j \left(e^{\frac{nF}{\nu_j RT} \eta_d} - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (2.207)$$

Для $t = 0$ величина i становится бесконечно большой, так как в этот момент времени устанавливается бесконечно большой градиент концентрации при $\xi = 0$. Это не противоречит граничным условиям (2.200), так как градиент $\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)$ при $\xi = 0$ в уравнении (2.200в) не определяется.

Таким образом, плотность тока изменяется обратно пропорционально корню квадратному из времени при условии полного отсутствия конвекции в растворе электролита.

В более сложном случае, когда появление перенапряжения диффузии связано с несколькими веществами S_j , влиянием которых нельзя пренебречь, необходимо написать уравнения (2. 204) для всех q веществ S_j . Так как плотность тока i во всех q уравнениях одна и та же, получаем $q - 1$ независимых уравнений

$$\frac{\sqrt{D_k}}{v_k} \cdot \Delta c_k(0, t) = \frac{\sqrt{D_j}}{v_j} \cdot \Delta c_j(0, t) \quad (2. 208a)$$

Следовательно, вместе с уравнением (2. 83)

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \sum v_j \cdot \ln \frac{c_j}{\bar{c}_j} \quad (2.208б)$$

имеются q уравнений для определения q неизвестных

$$\Delta c_j(0, t) = c_j - \bar{c}_j.$$

б) Зависимость предельной плотности тока диффузии от времени при конвекции в растворе электролита

При наличии диффузионного слоя конечной величины δ в перемешиваемом растворе электролита или при естественной конвекции также можно интегрировать дифференциальное уравнение (2. 179) в частных производных. Это интегрирование (см. § 63б) приводит к рядам Фурье, однако в данном случае граничные условия несколько иные.

В каждый момент времени $t \geq 0$ концентрация как внутри, так и вне диффузионного слоя должна иметь определенное значение: для $\xi = 0 - c_j$ и для $\xi = \delta - \bar{c}_j$. При $t = 0$ для всех значений $\xi > 0$ все концентрации равны \bar{c}_j , т. е. концентрации в середине раствора. Тогда граничные условия можно записать:

$$c_j(0, t) = c_j \quad (2. 209a)$$

$$c_j(\delta, t) = \bar{c}_j \quad (2. 209б)$$

$$c_j(\xi > 0, 0) = \bar{c}_j \quad (2. 209в)$$

Решение уравнения (2. 179) с учетом граничных условий (2. 209) приводит к следующему выражению:

$$\Delta c_j(\xi, t) = c_j(\xi, t) - \bar{c}_j = (c_j - \bar{c}_j) \left[\left(1 - \frac{\xi}{\delta} \right) - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} e^{-m^2 t / t_0} \sin \left(m\pi \frac{\xi}{\delta} \right) \right] \quad (2. 210)$$

где

$$t_0 = \frac{\delta^2}{\pi^2 D_j}$$

В этом уравнении $c_j - \bar{c}_j = \Delta c_j$ является разностью концентраций, соответствующей заданному значению перенапряжения диффузии.

На рис. 83 показана зависимость соотношения $\Delta c_j(\xi, t)/\Delta c_j$ от расстояния от поверхности электрода при различных значениях t/t_0 . Для $t/t_0 \rightarrow \infty$ получается линейный градиент концентрации, соответствующий стационарному состоянию (см. § 56). Сумма в уравнении (2. 210) представляет собой отклонение от этого стационарного распределения концентраций.

Судить о зависимости диффузионного тока i от времени можно после дифференцирования уравнения (2. 210) по ξ и подстановки выражения для $\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}$ в уравнение (2. 202).

Так как

$$\frac{\partial c_j}{\partial \xi} = -\frac{\Delta c_j}{\delta} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} e^{-m^2 t/t_0} \cos\left(m\pi \frac{\xi}{\delta}\right) \right] \quad (2. 211)$$

то после подстановки $\xi = 0$ в уравнение (2. 211) имеем

$$i = +\frac{n}{\nu_j} F \frac{D_j}{\delta} \cdot \Delta c_j \left(1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} e^{-m^2 t/t_0} \right) \quad (2. 212)$$

Это уравнение, выведенное Котреллом¹⁴¹, при $t/t_0 \rightarrow \infty$ переходит в уравнение (2. 90). Как видно из наклона кривых на рис. 83, при $\xi = 0$ для конечных моментов времени плотность тока i становится тем больше, чем меньше t . Для $t/t_0 \ll 1$ уравнение (2. 212) переходит в уравнение (2. 204) при $\delta = \sqrt{\pi D_j t}$.

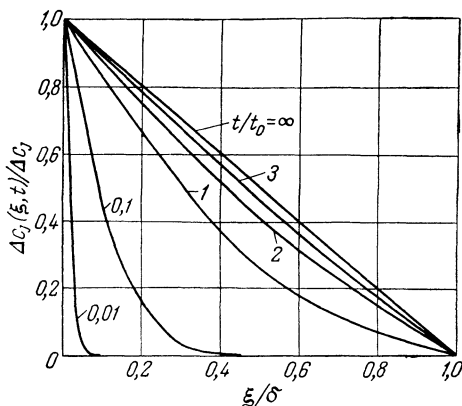
На рис. 84 показана зависимость плотности тока от времени, причем плотность тока дается относительно стационарного значения i_{∞} , устанавливающегося при $t \rightarrow \infty$, а время — относительно временной константы t_0 . Из рисунка видно, что плотность тока i по мере увеличения времени асимптотически приближается к значению i_{∞} . Для $t/t_0 = 3$ плотность тока i только на 10% больше, чем ее стационарное значение. На том же рис. 84 нанесена пунктиром зависимость плотности тока в случае отсутствия конвекции, т. е. при $\delta \rightarrow \infty$. Эта зависимость получается из уравнения (2. 204), которое было преобразовано в более удобную форму

$$i = \frac{n}{\nu_j} F \frac{D_j}{\delta} \cdot \Delta c_j(0, t) \cdot \sqrt{\pi \frac{t_0}{t}} \quad (2. 213)$$

ИЛИ

$$\frac{i}{i_{\infty}} = \sqrt{\pi \frac{t_0}{t}} \quad (2. 214)$$

Из рис. 84 следует, что различие между данными, полученными из уравнений (2. 212) и (2. 204), становится совсем незаметным при $t/t_0 < 1,5$, и для этих величин времени проще проводить расчеты по уравнению (2. 204) или (2. 207).



пс уравнению (2. 204) или (2. 207).

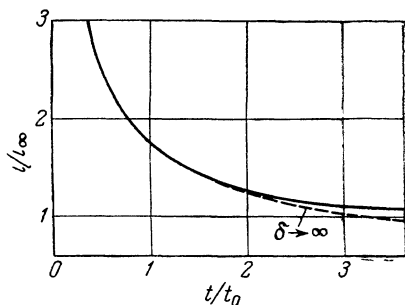


Рис. 83. Зависимость [по ур. (2. 210) при $D_j = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $\delta = 2 \times 10^{-3} \text{ см}$] разности концентраций Δc_j (ξ , t) от расстояния ξ от поверхности электрода (за единицы измерения приняты Δc_j и δ) для различных моментов времени t/t_0 (числа на кривых); $t_0 = \delta^2/\pi^2 D_j = 4,05 \times 10^{-2} \text{ сек}$.

Рис. 84. Зависимость [по ур. (2. 212)] плотности тока диффузии i от времени t (за единицы измерения приняты i_∞ и $t_0 = \delta^2/\pi^2 D_j$); пунктирная кривая показывает изменение плотности тока для $\delta \rightarrow 0$.

Если пользоваться значением перенапряжения диффузии η_d , то вместо величин $\Delta c_j = c_j - \bar{c}_j$ в уравнения (2. 210) — (2. 213) нужно подставлять соотношение (2. 206).

§ 65. Токи диффузии на ртутном капальном электроде (полярографические токи)

а) Уравнение Ильковича

Одним из практических приложений результатов исследования диффузионных токов при заданном потенциале (см. § 64) в аналитической химии является предложенный впервые Гейровским ¹⁴³ метод полярографии ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Полярографический анализ позволяет на основе измерений зависимости диффузионного тока от потенциала определять концентрацию восстанавливающихся (осаждающихся) или окисляющихся веществ в растворе электролита. Для этого измеряется средний ток на ртутной капле при заданном потенциале. Эта капля образуется при вытекании ртути из капилляра в электролит. После достижения определенной величины

капля отрывается, и на ее месте возникает следующая. Условия опыта выбираются таким образом, чтобы ртуть вытекала равномерно с постоянной скоростью (v , $\text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ или m , $\text{г} \cdot \text{сек}^{-1}$). Размер отрывающейся капли зависит от поверхностного натяжения ртути и радиуса капилляра, т. е. определяется индивидуальными особенностями используемого капилляра. Задаваемый потенциал накладывается от равномерно вращающегося барабана с намотанной на него проволокой (потенциометра) и изменяется медленно по сравнению с временем жизни капли.

Средний ток, определяемый диффузией вещества, зависит от коэффициента диффузии (D_j), скорости вытекания ртути (v или m), времени жизни капли (θ), числа электронов, участвующих в электродной реакции (n), стехиометрического коэффициента (ν_j) и концентрации (c_j) реагирующего вещества. Впервые уравнение для среднего диффузионного тока было теоретически выведено Ильковичем¹⁴⁷, поэтому оно и называется *уравнением Ильковича*. Правда, в дальнейшем вывод его будет дан на основе работ Штапельберга и Штрелова^{146, 148}.

Диффузия к ртутной капле исследовалась тем же методом, что и диффузия к плоскости. Однако здесь процесс становится более сложным, так как поверхность ртутной капли постоянно растет от нуля до определенной величины к моменту отрыва капли. При этом увеличивается и параллельный поверхности капли слой раствора, в котором происходит процесс диффузии, растягиваясь, как «мыльный пузырь». Соответственно увеличению поверхности толщина $d\xi$ этого слоя становится меньше. Это означает как бы смещение распространения фронта диффузии в направлении к поверхности. Следовательно, указанный эффект действует в направлении, противоположном распространению фронта диффузии в перемешиваемом растворе, где он распространяется от поверхности электрода в глубь раствора. Указанное обстоятельство в значительной мере осложняет изучение процесса методом, изложенным в § 64а.

Еще одним затруднением при математическом исследовании процесса диффузии является то обстоятельство, что диффузия у поверхности капли распространяется во всех направлениях, т. е. в сферических координатах. Однако, так как глубина проникновения диффузии за время жизни капли (несколько секунд) составляет лишь 10^{-2} мм [см. ур. (2. 203) или рис. 82], а диаметр капли обычно равен нескольким миллиметрам, то с хорошим приближением диффузию можно рассматривать, как линейную.

По Ильковичу¹⁴⁷ сначала составляется дифференциальное уравнение диффузии для слоя раствора, простирающегося только в одном направлении ξ . Мак-Гиллаври и Райдил¹⁴⁹, а также

Штакельберг¹⁴⁸ подходили к решению этой задачи другим способом. Дифференциальное уравнение (2. 179), т. е. второй закон Фика, должно быть дополнено членом, учитывающим сжатие приэлектродного слоя. На рис. 85 кривая AB показывает изменение концентрации вследствие диффузии в момент времени t , как функцию расстояния от поверхности ξ . После сжатия слоя на некоторую бесконечно малую величину распределение концентрации дается кривой CD . Таким образом, в точке ξ_1 концентрация уменьшается на dc , если сжатие всего слоя от $\xi = 0$ до $\xi = \xi_1$ равно $d\xi$.

Поэтому к правой части уравнения (2. 179) добавляется член

$$-\frac{\partial c_j}{\partial \xi} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (2. 215)$$

который состоит из градиента концентрации $\partial c_j / \partial \xi$ и скорости сжатия вследствие роста капли $d\xi / dt$.

Скорость сжатия $d\xi / dt$ можно определить, исходя из того, что объем электролита, образующего определенный слой, остается постоянным при его растяжении

$$\frac{4\pi}{3} (r + \xi)^3 - \frac{4}{3} \pi r^3 \approx q\xi = \text{const} \quad (2. 216)$$

Рис. 85. Схема изменения концентрации с расстоянием от поверхности электрода для пояснения вывода дифференциального уравнения (2. 219) и влияния сжатия диффузионного слоя на распределение концентраций.

Здесь q представляет собой поверхность капли в момент времени t при скорости вытекания ртути, равной v ($\text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$)

$$q = (6\sqrt{\pi}v)^{2/3} t^{2/3} \quad (2. 217)$$

После подстановки уравнения (2. 217) в уравнение (2. 216) и дифференцирования по t скорость сжатия слоя на расстоянии от поверхности капли, равном ξ , и в момент времени t равна

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\xi}{t} \quad (2. 218)$$

После подстановки уравнения (2. 218) в выражение (2. 215) и уравнение (2. 179) получим уравнение в частных производных

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \xi^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\xi}{t} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial \xi} \quad (2. 219)$$

Уравнение (2. 219) является исходным в теории Коутецкого¹⁵⁰. Решение его при граничных условиях (2. 200) дает уравнение

(2. 201). В рассматриваемом случае необходимо только умножить нижний предел интегрирования на величину $\sqrt{3/7}$.

Таким образом, распределение концентраций у поверхности ртути имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta c_j(\xi, t)}{\Delta c_j} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_a^{\infty} e^{-u^2} du \quad (2. 220)$$

где

$$a = \frac{\xi}{2\sqrt{\frac{3}{7}D_j t}}$$

Дифференцированием уравнения (2. 220) по t и ξ можно подтвердить выполнение уравнения (2. 219) при граничных условиях (2. 200).

Градиент концентрации у поверхности капли при $\xi = 0$ получается после дифференцирования уравнения (2. 220)

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = -\frac{\Delta c_j}{\sqrt{\frac{3}{7}\pi D_j t}} \quad (2. 221)$$

Уравнение (2. 221) соответствует уравнению (2. 203) для диффузии без сжатия диффузионного слоя. Корень в знаменателе

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{7}\pi D_j t} \quad (2. 222)$$

можно рассматривать как изменяющуюся во времени толщину диффузионного слоя, поэтому плотность тока становится равной

$$i = \frac{n}{\nu_j} F \Delta c_j \sqrt{\frac{7D_j}{3\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (2. 223)$$

Простое соотношение (2. 222) для толщины диффузионного слоя было введено в теорию полярографии Штакельбергом¹⁴⁸ для придания ей большей наглядности. Таким образом, δ становится в $\sqrt{3/7}$ раз меньше, чем толщина слоя при диффузии без сжатия.

Установление уравнения (2. 223) является существенным для вывода уравнения Ильковича. Предельный ток I или высота полярографической волны получается умножением плотности тока i на площадь поверхности ртутной капли q [ур. (2. 217)], если подставить в уравнение (2. 223) величину c_j вместо Δc_j

$$I_{\pi} = \frac{n}{\nu_j} F \sqrt{\frac{7}{3}} \sqrt[3]{36\pi^{-1} \cdot c_j \cdot D_j^{1/2} \cdot \nu_j^2 \cdot t^{1/2}} \quad (2. 224)$$

Обычно вместо скорости вытекания v ($\text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$) используют величину m ($\text{г} \cdot \text{сек}^{-1}$). Так как между v и m имеется соотношение $v = m/\rho$ (где ρ — плотность ртути, равная 13,534 при 25°C), то I_d в момент времени t равен

$$I_d = \frac{n}{v_j} \cdot \frac{F \sqrt{\frac{7}{3}} \sqrt[3]{36}}{\pi^{1/6} (13,534)^{2/3}} c_j \cdot D_j^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 7,08 \cdot 10^4 \frac{n}{v_j} c_j \cdot D_j^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (2. 225)$$

Уравнение (2. 225) называется *уравнением Ильковича* для мгновенного тока. Размерности в этом уравнении необходимо брать в системе СГС, т. е. c_j — $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$, D_j — $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, m — $\text{г} \cdot \text{сек}^{-1}$, t — сек и I — а . Если брать величину тока в мкА , c_j в $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, m в $\text{мг} \cdot \text{сек}^{-1}$, а D_j в $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, как это предложили Кольтгоф и Лингейн¹⁵¹, то константа пропорциональности в уравнении (2. 225) равна 708.

Однако, так как обычно используется микроамперметр (гальванометр) с большим периодом собственных колебаний относительно времени жизни одной капли ϑ , на опыте измеряется не мгновенный ток, а *усредненное по времени значение* \bar{I}_d

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\vartheta} \int_0^{\vartheta} I_d dt \quad (2. 226)$$

Используя размерности, предложенные Лингейном и Кольтгофом¹⁵¹, после интегрирования получаем

$$\bar{I}_d = 607 \frac{n}{v_j} \cdot c_j \cdot D_j^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \vartheta^{1/6} \quad (2. 227)$$

Уравнения (2. 227) и (2. 225) были выведены сначала Ильковичем¹⁴⁷, а затем иными математическими методами Мак-Гиллаври и Райдилом¹⁴⁹ и Штакельбергом¹⁴⁸. Коэффициент пропорциональности вычисляется в соответствии со следующим выражением:

$$\frac{F \cdot \frac{6}{7} \cdot \sqrt{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt[3]{36}}{\pi^{1/6} \cdot (13,534)^{2/3}} \cdot 10^{-2} = 607 \quad (2. 228)$$

Таким образом, средний ток равен $6/7$ его максимальной величины. На рис. 86 представлена зависимость тока от времени по уравнению (2. 225). Пунктирная прямая дает среднее значение тока \bar{I}_d .

Зависимость тока от времени, изображенная на рис. 86, получается следующим образом. С одной стороны, при $t = 0$ плотность тока на новой капле, согласно уравнению (2. 223), очень

велика ($i \rightarrow \infty$), а затем уменьшается пропорционально $t^{-1/2}$, однако, с другой стороны, поверхность при $t = 0$ очень мала ($q \sim \sim 0$) и увеличивается пропорционально $t^{2/3}$. Поэтому диффузионный ток $I = qi$ растет несмотря на падение плотности тока, так как увеличение поверхности преобладает над уменьшением плотности тока в $t^{1/6}$ раз. Таким образом, при $t = 0$, несмотря на $i = \infty$, ток $I = 0$. Распространение диффузии в данном случае подчиняется закономерностям, представленным на рис. 82. Только единица ξ в соответствии с уравнением (2. 220) уменьшается в $\sqrt{3/7} = = 0,655$ раз.

Из вывода уравнения Ильковича следует, что предельные полярографические токи \bar{I}_d , пропорциональные концентрациям c_j , совсем не являются предельными токами диффузии i_d в том смысле, какой они имеют в работах Нернста⁶⁶ и Бруннера⁶⁷ (см. § 58). Величина \bar{I}_d

является усредненным во времени током диффузии за время жизни одной ртутной капли, который можно сравнить с током, исследованным Коттреллом¹⁴¹ (§ 64).

При выводе уравнения Ильковича не был принят во внимание тот факт, что диффузия распространяется от сферической капли. Это обстоятельство было учтено Штреловым и Штакельбергом¹⁴⁸, Лингейном и Лавриджем¹⁵² и Камбара и Тачи¹⁵³. Более точные расчеты были проведены Камбара и Тачи¹⁵⁴ и Коутецким¹⁵⁵. Полное изложение этого вопроса дано в работах Ханса и Йенша^{156, 157}. Коутецкий приводит следующее выражение для мгновенного тока диффузии в зависимости от времени:

$$I_d = 708 \frac{n}{\nu_j} \cdot c_j \cdot D_j^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} (1 + 39D^{1/2} \cdot m^{-1/3} \cdot t^{1/6}) \quad (2. 225a)$$

и для среднего тока диффузии

$$\bar{I}_d = 607 \frac{n}{\nu_j} \cdot c_j \cdot D_j^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \theta^{1/6} (1 + 34D^{1/2} \cdot m^{-1/3} \cdot \theta^{1/6}) \quad (2. 227a)$$

Уравнения других авторов отличаются только численным коэффициентом внутри скобок, однако эта разница не очень велика. Поправка для учета влияния экранирования капли капилляром была дана Мацудой¹⁵⁸. Его уравнение лучше всего согласуется

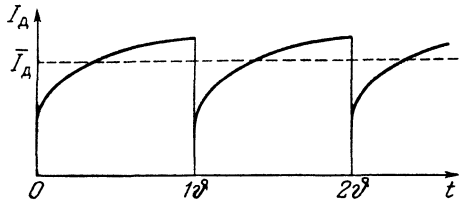


Рис. 86. Зависимость силы тока от времени для капельного ртутного электрода по уравнению Ильковича (2. 225).

с экспериментальными данными, однако требует дополнительной эмпирической поправки, введенной Гансом, Хенне и Мойером¹⁵⁹.

Полярографические токи, обусловленные электрохимической реакцией, будут подробно разобраны в разделе о перенапряжении реакции.

б) *Полярографические кривые ток — потенциал
и ток — потенциал полуволны*

При катодном выделении металлов на ртутном электроде возможны два случая. Металл может выделяться либо с образованием амальгамы, либо в виде твердого осадка. К металлам, растворимым в ртути, относятся Ag, Cu, Pb, Tl, Cd, Zn, щелочные металлы и др., из нерастворимых металлов, неспособных к образованию амальгамы, можно назвать Fe, Cr, Mo, W, V.

Сначала рассмотрим более простые процессы, происходящие при осаждении обширной группы растворимых металлов. Одновременно нужно разобрать простые окислительно-восстановительные реакции, которые также можно исследовать полярографическим методом. При протекании такой реакции вещество S_1 восстанавливается или окисляется с образованием вещества S_2 . При рассмотрении процесса в общем виде необходимо, чтобы в электродной реакции участвовали только эти два вещества S_1 и S_2 . Таким образом, будут совместно разобраны следующие электродные реакции:

$\text{Me (Hg)} \leftarrow \text{Me}^{n+} + ne^-$ растворение металла

$S_B \rightleftharpoons S_0 + ne^-$ простая окислительно-восстановительная реакция

Обе реакции становятся подобными при протекании катодного тока, когда из вещества S_0 образуется S_B , причем S_0 должно диффундировать к поверхности электрода, а S_B — от нее. Отличие состоит только в том, что в окислительно-восстановительной системе S_B остается в растворе и диффундирует (коэффициент диффузии D_B) от поверхности металла, в то время как при осаждении металла растворенный в ртути металл (коэффициент диффузии D_B) диффундирует внутрь капли. При этом простое диффузионное соотношение в форме уравнения Ильковича (2. 225) или (2. 227) не изменяется, если в этом уравнении вместо c_j будет подставлена разность концентраций $\Delta c_0 = c_0 - \bar{c}_0$ или концентрация $c_B (= \Delta c_B, \text{ так как } \bar{c}_B = 0)$.

Потенциал ртутного капельного электрода определяется уравнением Нернста

$$\varepsilon = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_0}{a_B} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\gamma_0}{\gamma_B} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_0}{c_B} \quad (2. 229)$$

где γ_0 и γ_B — коэффициенты активности; c_B — поверхностная концентрация продукта реакции, т. е. амальгамы или восстановленного компонента (в электролите).

При образовании амальгамы γ_B может принимать очень малые значения.

В случае диффузии внутрь ртутной капли концентрации c_0 и c_B также задаются уравнением Ильковича (2. 225) или (2. 227). При этом c_0 и c_B зависят от плотности тока I по уравнению

$$I = (c_0 - \bar{c}_0) \cdot D_0^{1/2} \cdot k_0 = -c_B \cdot D_B^{1/2} \cdot k_B \quad (2. 230)$$

Константы k_0 и k_B в первом приближении равны

$$k_0 = k_B = 607 m^{2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot n \quad (2. 231)$$

Поправка из уравнения (2. 227а) очень мала. Максимальная величина I_d полярографической волны равна

$$I_d = -\bar{c}_0 \cdot D_0^{1/2} \cdot k_0 \quad (2. 232)$$

где \bar{c}_0 — концентрация вещества S_0 (например, осаждающегося иона металла) в середине раствора электролита.

Из уравнений (2. 230), (2. 231) и (2. 232) вытекает соотношение концентраций у поверхности, которое входит в уравнение (2. 229)

$$\frac{c_0}{c_B} = \frac{I_d - I}{I} \cdot \sqrt{\frac{D_B}{D_0}} \quad (2. 233)$$

и, следовательно, *полярографическая кривая ток — потенциал* определяется следующим уравнением

$$\epsilon = {}_0E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (2. 234)$$

где ${}_0E_{1/2}$ — *потенциал полуволны*

$${}_0E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\gamma_0 \cdot D_B^{1/2}}{\gamma_B \cdot D_0^{1/2}} \quad (2. 235)$$

Уравнение (2. 234) было выведено впервые Гейровским и Ильковичем¹⁶⁰ и впоследствии получило полное подтверждение. На рис. 87 показана теоретическая полярографическая кривая для зависимости силы тока от потенциала при $n = 1, 2$ и 3 . Потенциал полуволны ${}_0E_{1/2}$, как это следует из уравнения (2. 234), определяется как потенциал, при котором ток равен половине предельного значения $I = 0,5 I_d$.

Как видно из уравнения (2. 235), потенциал полуволны представляет собой характеристическую величину для каждой электродной

реакции. Поэтому его измерение применяется в аналитической химии для качественной идентификации веществ, дающих данную полярографическую волну, в то время как по высоте волны I_d , которая согласно уравнению Ильковича пропорциональна c_0 (или c_B), можно определить их количество. В соответствии с уравнением (2. 235) потенциалы полуволны металлов, растворимых в ртути, почти независимы от величин концентраций \bar{c}_0 восстанавливающихся ионов металла, если можно пренебречь влиянием концентрации на отношения коэффициентов активности и коэф-

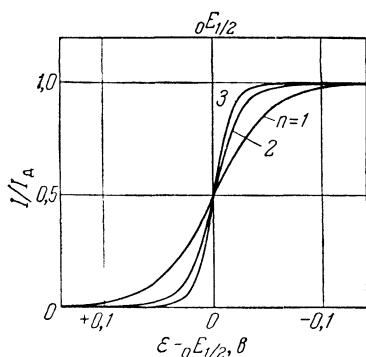


Рис. 87. Полярографические кривые силы тока — потенциал [по ур. (2. 234)] для катодного тока и различной валентности реакции n (числа на кривых) при $v_0 = v_B = 1$ и 25°C .

фициентов диффузии γ_0/γ_B и D_0/D_B . Вообще говоря, в величину потенциала полуволны следует включить еще и отношение k_0/k_B [в ур. (2. 230) и (2. 231)], которое, по Штрелову и Штакельбергу¹⁴⁸, очень мало зависит от периода капания и веса капли. Однако наиболее существенными величинами для определения потенциала полуволны являются стандартный потенциал E_0 металла (для Me/Me^{z+}) и коэффициент активности металла γ_B в амальгаме. Коэффициент активности γ_B можно определить из растворимости металла Me в ртути и активности ртути в амальгаме по методу, предложенному Штакельбергом¹⁴⁸ и независимо от него Лингейном¹⁶¹.

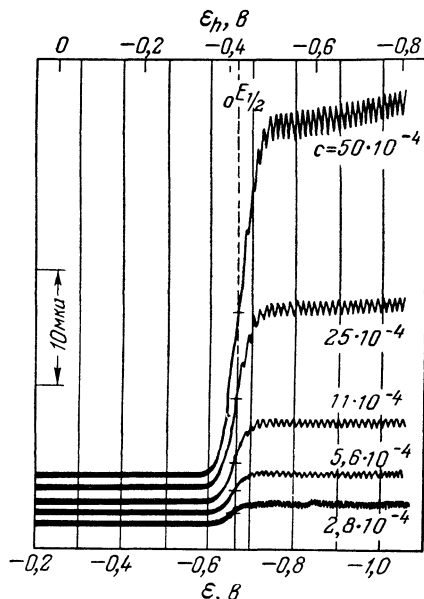


Рис. 88. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ на различных полярограммах¹⁴⁵ для ионов Cd^{2+} в 1 M растворе KCl при разной концентрации c (числа на кривых в моль/л) восстанавливающихся ионов (E — потенциал относительно насыщенного каломельного электрода).

В противоположность амальгамам в окислительно-восстановительных системах в соответствии с уравнением (2. 235) при отсутствии перенапряжения перехода потенциал полувольты почти не отличается от стандартного окислительно-восстановительного потенциала, так как в этом случае коэффициенты активности $\gamma_{\text{в}}$ и γ_0 почти равны и близки к единице. Здесь также можно ожидать незначительной зависимости потенциала полувольты от концентрации, так как потенциал полувольты является функцией отношения $\gamma_0 \sqrt{D_{\text{в}}}/\gamma_{\text{в}} \sqrt{D_0}$ по уравнению (2. 235).

На рис. 88 показаны ¹⁴⁵ полярографические волны восстановления иона Cd^{2+} при различных концентрациях в 1 M растворе KCl. Ясно видно постоянство потенциала полувольты при различных концентрациях соли.

В растворах, в которых ионы металла связаны в комплексные соединения, потенциал полувольты смещается в отрицательную сторону по сравнению с его обычным значением. Формально это можно объяснить тем, что коэффициент активности γ_0 в уравнении (2. 235) резко уменьшается, так как уменьшается активность ионов металла a_0 , не связанных в комплекс. Вследствие этого потенциал полувольты может сдвигаться в отрицательную сторону более чем на 100 мв, как это показано в работах Гейровского и Ильковича ¹⁶⁰, Штакельберга и Фрейгольда ¹⁶² и Лингейна ¹⁶³.

Остается еще разобрать полярографическое осаждение *нерастворимых в ртути металлов*. При этом необходимо рассмотреть довольно редкий случай обратимого выделения металла на электроде *без торможения процессов* перехода электрона и *образования кристаллических зародышей*. На поверхности ртути появляется пленка выделяющегося металла, который не может диффундировать внутрь капли вследствие нерастворимости. Поэтому потенциал электрода определяется следующим уравнением:

$$\varepsilon = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_j = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \gamma_j + \frac{RT}{nF} \cdot \ln c_j \quad (2. 236)$$

которое соответствует уравнению (2. 229) для растворимого металла. Так как из уравнений Ильковича и уравнений (2. 230) и (2. 232)

$$c_j = \bar{c}_j \left(1 - \frac{I}{I_{\text{д}}} \right) \quad (2. 237)$$

получаем следующее выражение для потенциала

$$\varepsilon = {}_0E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[2 \left(1 - \frac{I}{I_{\text{д}}} \right) \right] \quad (2. 238)$$

и для потенциала полувольты

$${}_0E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\bar{a}_j}{2} \quad (2. 239)$$

Таким образом, потенциал полуволны должен изменяться на $59,2/n$ мВ при изменении концентрации в 10 раз, и при активности $a_j = 2$ его величина равна стандартному потенциалу E_0 . Экспериментальная проверка уравнений (2. 238) и (2. 239) затруднена в связи с тем, что нерастворимые металлы, например Fe, Cr, Mo, W, V, в основном, осаждаются необратимо. Вследствие малого практического значения этих уравнений их графики не представлены.

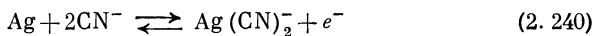
§ 66. Неприменимость перенапряжения диффузии для выяснения механизма реакции

До самого последнего времени в научной литературе встречаются работы, в которых делаются попытки исследования механизма реакции на основе измерений перенапряжения диффузии, что принципиально невозможно вследствие термодинамических ограничений. Однако, так как такие ошибочные работы существуют, необходимо подробно разобрать в отдельном параграфе некоторые явно ошибочные представления.

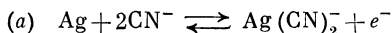
Если налицо только перенапряжение диффузии, то по определению предполагается, что внутри диффузионного слоя имеют место химические равновесия между всеми веществами, а реакция перехода электрона также равновесна. Это означает, что суммарная электродная реакция, которая состоит из ряда последовательно протекающих химических реакций и реакции перехода на границе фаз, даже при прохождении тока находится в равновесии. Таким образом, *суммарная электродная реакция на поверхности электрода полностью термодинамически обратима*. Единственное отличие от состояния в отсутствие тока заключается в том, что концентрация электролита у поверхности электрода отличается от ее величины в середине раствора.

При любой мыслимой последовательности реакций (реакция перехода + химические реакции), составляющих суммарную электродную реакцию, всегда получится одно и то же равновесие, так как для его вычисления на основе термодинамических соотношений необходимо знать только начальное и конечное состояние системы. При этом не делается никаких предположений о промежуточных состояниях и пути реакции. И наоборот, из данных о равновесной суммарной электродной реакции, которые в свою очередь получают на основе измерения электродных потенциалов, *ни в коем случае нельзя* сделать выводы о пути реакции. Это объясняется тем, что, как уже сказано выше, любой мыслимый путь реакции приведет к одному и тому же состоянию. Таким образом, оказывается, что для пути реакции несущественно значение потенциала на электроде.

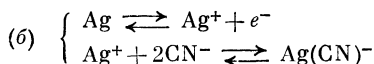
Далее эта проблема будет рассмотрена на примере (см. § 57) электрода серебро/цианид серебра, на котором протекает суммарная электродная реакция



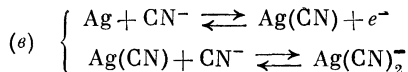
Рассмотрим четыре различных мыслимых пути реакции (а), (б), (в) и (г), не разбирая вопрос о том, каков механизм реакции в действительности:



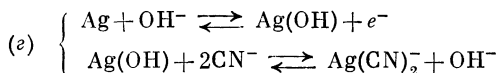
при одном тройном соударении на поверхности электрода при прохождении реакции слева направо;



где образование гидратированного иона Ag^+ является промежуточной ступенью;



для которого имеется промежуточное вещество $\text{Ag}(\text{CN})$;

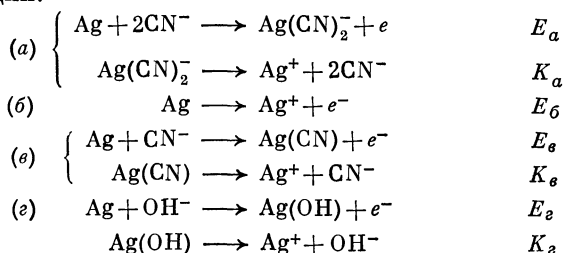


здесь промежуточным веществом является $\text{Ag}(\text{OH})$.

Все четыре пути реакции дают одну и ту же суммарную электродную реакцию (2.240). При растворении серебра в зависимости от плотности тока наблюдается распределение концентрации, указанное либо на рис. 64, а, либо на рис. 64, б. Переход от зависимости концентрации, изображенной на рис. 64, а, к зависимости, представленной на рис. 64, б, может быть очень резким при малых величинах константы скорости в уравнении (2.128) $K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$, однако механизм реакции не должен изменяться.

Рассмотрим процессы, представленные на рис. 64, б. Непосредственно на поверхности электрода протекает реакция $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$, которая приводит к реакции $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ внутри диффузионного слоя. Обе реакции вместе дают суммарную реакцию $\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Для четырех предложенных ранее механизмов с четырьмя различными

реакциями перехода на поверхности электрода протекают следующие реакции:



Внутри диффузионного слоя за всеми этими реакциями от (а) до (г) следует реакция $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Потенциал ε определяется на основе уравнения Нернста, которое должно применяться к реакции перехода с помощью следующих соотношений:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_a &= E_a + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = E_a - \frac{RT}{F} \cdot \ln K_a + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] \\
 \varepsilon_b &= E_b + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{Ag}^+]
 \end{aligned}$$

$$\varepsilon_в = E_в + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}(\text{CN})]}{[\text{CN}^-]} = E_в - \frac{RT}{F} \cdot \ln K_в + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{Ag}^+]$$

$$\varepsilon_г = E_г + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}(\text{OH})]}{[\text{OH}^-]} = E_г - \frac{RT}{F} \cdot \ln K_г + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{Ag}^+]$$

Так как из термодинамики известно, что

$$E_b = E_a - \frac{RT}{F} \cdot \ln K_a = E_в - \frac{RT}{F} \cdot \ln K_в = E_г - \frac{RT}{F} \cdot \ln K_г$$

получаем для потенциалов электрода

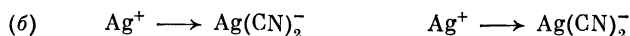
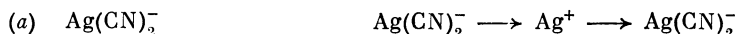
$$\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_в = \varepsilon_г = \varepsilon_0$$

Тем самым для каждой реакции перехода получается один и тот же равновесный потенциал ε_0 , вследствие чего из измерений этого потенциала нельзя ничего сказать о механизме реакции.

Укажем ряд веществ, содержащих серебро, относящихся к различным механизмам реакции и соответствующих:

для рис. 64, а

и для рис. 64, б



Из того обстоятельства, что рис. 64, а отвечает наличие у поверхности электрода преимущественно ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, а рис. 64, б — ионов Ag^+ , ни в коей мере нельзя делать вывода о том, что в первом случае сначала образуется $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (механизм а), а во втором — первичным продуктом является Ag^+ (механизм б).

Истинный механизм (в) был исследован Фильштихом и Гершером¹⁶⁴ на основе измерений перенапряжения перехода и будет разобран ниже.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИИ

§ 67. Определение понятия

Перенапряжение реакции η_p является следствием замедленности одной из химических реакций, составляющих суммарную электродную реакцию. В соответствии с § 47 и 55, η_p появляется отдельно в том случае, если все другие стадии суммарной электродной реакции, такие, как реакция перехода и диффузия вещества, не заторможены. По определению константа скорости этой химической реакции не должна зависеть от потенциала электрода.

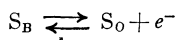
Понятие перенапряжения реакции было введено в электрохимию Феттером^{16, 42, 46}. Если имеется только перенапряжение реакции, то даже при протекании тока должно сохраняться равновесие реакции перехода носителей заряда через двойной слой, хотя количество электрохимически реагирующего вещества определяется в соответствии с уравнением Фарадея именно этой реакцией перехода. Однако при протекании тока равновесие перехода не нарушается только в том случае, если плотность тока обмена i_0 имеет бесконечно большую величину. В действительности оказывается достаточным, чтобы плотность тока $i \ll i_0$, так как тогда отклонения от равновесия реакции перехода в соответствии с уравнениями (2. 15) и (2. 41) очень незначительны*.

Предположим вначале, что заторможенной является только одна реакция из всей последовательности химических реакций, составляющих суммарную электродную реакцию. Тогда последнюю можно разделить на *электродную стадию*, на которую не влияет протекание тока, и на *заторможенную медленную стадию*. При протекании этой замедленной химической стадии образуется или потребляется вещество S, участвующее в быстрой электродной реакции. Стехиометрический коэффициент вещества S при валентности реакции n считается положительным, если S — окисленное

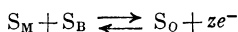
* Эти незначительные отклонения проявились бы в виде очень малых величин перенапряжения перехода.

вещество, и отрицательным, если S — восстановленное вещество.

Если на окислительно-восстановительном электроде уравнение реакции перехода имеет следующий вид:



а на электроде металл/ион металла



то величина ν равна 1 или -1 , соответственно, когда n для быстрой электродной стадии равно числу электронов z , участвующих в элементарном акте перехода электронов. Очень часто электродная стадия идентична реакции перехода.

Вследствие торможения химической реакции концентрация $c(i)$, соответственно активность $a(i)$, вещества S является функцией плотности тока i . Поэтому потенциал ε по уравнению Нернста (1. 28) для быстрой электродной стадии

$$\varepsilon = E + \nu \frac{RT}{nF} \ln a(i) \quad (2. 241)$$

зависит от плотности тока i . В этом уравнении E не является стандартным потенциалом, а зависит от активностей других участников реакции в соответствии с уравнением Нернста. Однако здесь эта зависимость не рассматривается.

В соответствии с общим определением перенапряжения $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$, где $\varepsilon_0 = E + (\nu RT/nF) \ln \bar{a}$ — равновесный потенциал, перенапряжение реакции определяется в следующем виде:

$$\eta_p = \nu \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(i)}{\bar{a}} \quad (2. 242)$$

где \bar{a} — активность вещества S при равновесии.

Так как до и после стадии разряда ионов на электроде известную роль играют процессы переноса вещества в растворе, отношение $a(i)/\bar{a}$ зависит также от диффузионных процессов, которые обуславливают появление некоторого перенапряжения диффузии η_d . Потенциал E в уравнении (2. 241) также может быть функцией плотности тока вследствие изменения концентраций c_j , т. е. частично становится перенапряжением диффузии. В соответствии с законом Фарадея при электрохимическом превращении вещества S его перенос от или по направлению к поверхности электрода должен происходить внутри диффузионного слоя Нернста. Так как этот перенос может осуществляться только диффузией, то становится необходимым появление градиента концентраций

(активности). Однако при наличии только перенапряжения реакции этот градиент, т. е. разность концентраций у поверхности электрода и в середине раствора, становится очень малой (бесконечно малой) величиной. Поэтому и перенапряжение диффузии, согласно уравнению (2. 83), становится пренебрежимо малым. Таким образом, при наличии только перенапряжения реакции активность \bar{a} получается из закона действия масс при использовании равновесной концентрации \bar{a}_j веществ, участвующих в суммарной электродной реакции.

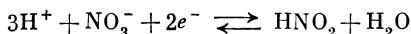
Для дальнейшего истолкования понятия перенапряжения реакции необходимо рассмотреть на отдельных примерах различные возможности появления замедленных химических реакций.

Замедленная химическая реакция может либо протекать в тонком слое жидкости у поверхности электрода, либо, как это часто встречается, представляет собой гетерогенную реакцию в адсорбционном поверхностном слое. В последнем случае обычно наблюдается плохая воспроизводимость опытов. Как и вообще в химической кинетике при гетерогенной реакции стадиями, определяющими скорость реакции и тем самым перенапряжение реакции, могут быть либо процесс адсорбции, либо собственно химическая реакция в адсорбционном слое, либо, наконец, десорбция продукта реакции. К этой группе гомогенных или гетерогенных реакций относятся реакции образования или диссоциации комплексных соединений. К этой же группе можно причислить гомогенные или гетерогенные реакции гидратации — дегидратации ионов, которые могут быть замедленной стадией общего процесса и тем самым обуславливать появление перенапряжения реакции. Наиболее известным примером замедленной гетерогенной реакции является замедленная рекомбинация H-атомов, предложенная Тафелем⁴ для объяснения результатов, полученных при исследовании катодного выделения водорода.

Для электродов металл/ион металла в качестве вещества S, которое образуется (или потребляется) в результате протекания замедленной реакции, можно принять адсорбированные на поверхности электрода атомы металла. В этом случае замедленной стадией будет процесс кристаллизации. Однако, так как закономерности таких процессов сильно отличаются от закономерностей химических реакций, они не рассматриваются в разделе, посвященном перенапряжению реакции. Перенапряжение, причиной которого является торможение кристаллизационных процессов, называется по предложению Фишера¹⁶⁵ и Лоренца¹⁶⁶ перенапряжением кристаллизации и рассматривается в § 75—77.

Для лучшего понимания сущности перенапряжения реакции рассмотрим процессы, протекающие на окислительно-

восстановительном электроде $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$, исследованном Феттером^{7, 16}. Суммарная электродная реакция в кислом растворе

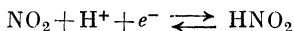


протекает через следующие стадии:

- 1) $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{HNO}_3$ быстрая
- 2) $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_4$ медленная
- 3) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ быстрая
- 4) $\text{NO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^-$ медленная, реакция перехода
- 5) $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2$ быстрая

Реакция (4) является реакцией перехода для веществ $S_o - \text{NO}_2$ и $S_b - \text{NO}_2^-$, которая удваивается в суммарной реакции и определяет потенциал электрода. При катодном токе вещество NO_2 потребляется в результате протекания реакции (4), а его возникновение определяется реакциями (2) и (3). Однако, так как реакция (2) медленная, при этом происходит сильное обеднение раствора веществом NO_2 (N_2O_4), которое и обуславливает появление перенапряжения реакции. Вещество NO_2 может возникать только с некоторой максимальной скоростью при протекании реакции (2). При токе, соответствующем этой максимальной скорости, $c_o = [\text{NO}_2]$ становится равной нулю. Тогда на электроде наблюдается предельная плотность тока реакции i_p , отвечающая перенапряжению реакции $\eta_p = -\infty$. Наоборот, анодный ток вызывает накопление двуокиси азота, которая потребляется при протекании реакций (4) и (5).

В этом примере имеются две возможности для теоретического исследования перенапряжения реакции. В качестве вещества S , образование или распад которого являются замедленными стадиями, можно рассматривать NO_2 или N_2O_4 . Если предположить, что $S - \text{NO}_2$, то электродная стадия складывается из реакций (4) и (5):

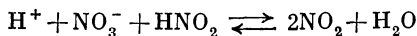


$$\text{при } \nu = 1 \text{ и } n = 1$$

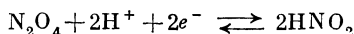
Применяя к этой реакции уравнение Нернста, получим соотношение

$$\varepsilon = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{NO}_2] = E + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{NO}_2]$$

аналогичное уравнению (2. 241). Отсюда становится ясной сущность величины E . Коэффициент $\nu/n = 1$. Замедленная предшествующая стадия является суммой реакций (1), (2) и (3):



Другая возможность для рассмотрения процесса, когда S — это N_2O_4 . При этом *электродная стадия* складывается из реакций (3), (4) и (5):



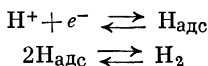
при $\nu = 1$ и $n = 2$

Применение уравнения Нернста к этой реакции дает уравнение с коэффициентом $\nu/n = 1/2$.

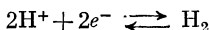
$$\varepsilon = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{N}_2\text{O}_4] = E + \frac{RT}{2F} \ln [\text{N}_2\text{O}_4]$$

В следующих параграфах будет показано, что в первом случае $[\text{NO}_2] \gg [\text{N}_2\text{O}_4]$, а во втором — $[\text{NO}_2] \ll [\text{N}_2\text{O}_4]$.

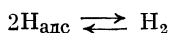
Другим примером может служить механизм, предложенный Фольмером — Тафелем для водородного электрода



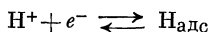
на котором протекает суммарная электродная реакция



Замедленной химической стадией является реакция Тафеля



а электродной реакцией — реакция Фольмера



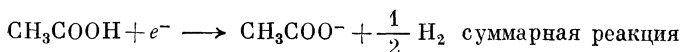
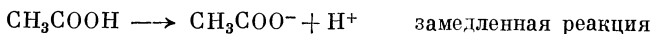
В данном случае веществом S является адсорбированный атомарный водород $\text{H}_{\text{адс}}$. Вследствие этого $\nu = -1$ (восстановленное вещество) при $n = 1$.

Вообще можно установить, что *перенапряжение реакции возникает не просто при существовании предшествующей или последующей химической стадии процесса, а только при торможении одной из этих стадий*. Если такое торможение не имеет места, то весь процесс осуществляется в результате протекания химических равновесий в предшествующей или последующей стадии и может рассматриваться как более сложный случай перенапряжения диффузии (см. § 57). Сами по себе *установившиеся химические равновесия в предшествующей или последующей стадии не могут быть причиной появления перенапряжения реакции*.

§ 68. Перенапряжение реакции при замедленном протекании гомогенной реакции

Если предположить, что на электроде имеется только перенапряжение реакции η_p , то даже при протекании тока не должны проявляться заметные изменения концентраций веществ S_j , участвующих в суммарной электродной реакции. Эти изменения должны быть настолько малы, чтобы после применения уравнения Нернста (1. 28) к c_j ($\xi = 0$) не наблюдалось перенапряжения диффузии*. Поэтому в нижеследующем выводе уравнения перенапряжения реакции предполагается постоянство концентраций c_j веществ S_j , участвующих в суммарной электродной реакции, во всем диффузионном слое от $\xi = 0$ до $\xi = \delta$.

Эйкен¹⁶⁷ исследовал эту проблему для одного частного случая. Однако только Геришер и Феттер⁵⁵ дали общее выражение для стационарного перенапряжения реакции при торможении гомогенной химической реакции и более подробно рассмотрели этот частный случай, исследованный Эйкеном. Общий ход рассуждений можно пояснить на следующем простом примере. При катодном выделении водорода из ацетатного буферного раствора разряжающиеся ионы водорода образуются за счет диссоциации уксусной кислоты. Эта довольно быстрая реакция диссоциации при определенных значениях концентрации определяет скорость всего процесса, в результате чего на электроде появляется гомогенное перенапряжение реакции. Последовательность реакций, протекающих на электроде, можно записать в следующем виде:



В электродной стадии веществом S являются ионы H^+ , которые должны образоваться за счет протекания гомогенной реакции (здесь реакции диссоциации кислоты) со скоростью** inF/v .

* Это предположение выполняется в том случае, если величины концентраций c_j намного больше, чем равновесная концентрация \bar{c} , или соблюдается соотношение $D_j \gg D$, которое, впрочем, почти невозможно.

** В этом случае электродная стадия является не только реакцией перехода, но состоит из реакции перехода $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$ с возможными последующими стадиями $\text{H}^+ + \text{H} + e^- \rightarrow \text{H}_2$ или $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. К электродной стадии можно применить уравнение Нернста, если имеется только рассмотренное выше перенапряжение реакции.

В данном примере $n = 1$ (один электрон в электродной стадии) и $\nu = 1$. ($\nu = \nu_{\text{H}^+}$ — окисленное вещество, поэтому $\nu_{\text{H}^+} > 0$.)

Образование вещества S происходит в основном внутри реакционного слоя с толщиной $\delta_p < \delta$, т. е. меньшей, чем толщина диффузионного слоя (см. § 60). Химическая реакция в этом слое протекает только в том случае, если концентрация вещества S ($c = c_{\text{H}^+}$) меньше, чем равновесная концентрация c ($c_{\text{H}^+} = Kc_{\text{HAc}}/c_{\text{Ac}}$) в предположении, что предшествующая реакция

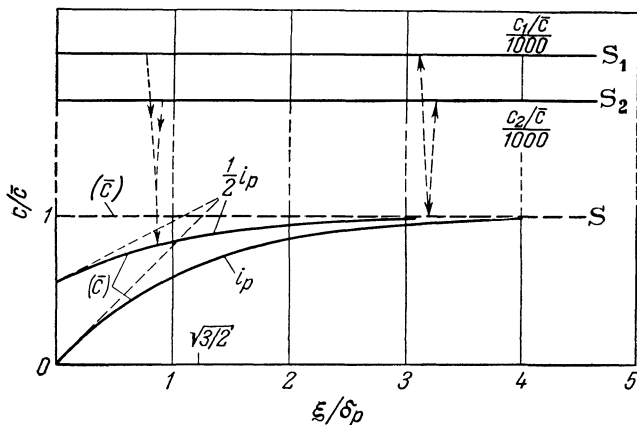


Рис. 89. Зависимость [по ур. (2. 253) после интегрирования] концентраций c потребляемого вещества S от расстояния ξ от поверхности электрода (за единицы приняты \bar{c} и толщина реакционного слоя $\delta_p = \sqrt{D\bar{c}/2\nu_0}$ для малых перенапряжений) для реакции второго порядка при предельной плотности тока i_p и плотности тока, равной $0,5 i_p$ (кривые).

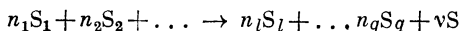
находится в равновесии. Вещество S (здесь H^+) потребляется непосредственно у поверхности электрода ($\xi = 0$) при протекании электродной стадии (обычно реакция перехода). Вследствие этого вещество S диффундирует из реакционного слоя к поверхности. На любом расстоянии от поверхности ξ_1 по направлению к ней диффундирует столько вещества S, сколько его образуется на расстоянии $\xi \geq \xi_1$. Количество диффундирующего вещества S, а следовательно, и градиент концентрации $dc/d\xi$, все более увеличивается по мере приближения к поверхности электрода и, наконец, при $\xi = 0$ принимает значение, соответствующее плотности тока i . С другой стороны, вдали от реакционного слоя градиент концентрации стремится к нулю. Таким образом, стационарное распределение $c(\xi)$, в данном примере $c_{\text{H}^+}(\xi)$, принимает форму, схематически изображенную на рис. 89.

Скорость образования H^+ -ионов в рассматриваемом примере равна

$$v = k_{\text{дис}} c_{\text{HAc}} - k_{\text{рек}} c_{\text{Ac}} c_{\text{H}^+}$$

где $k_{\text{дис}}$ — константа скорости диссоциации; $k_{\text{рек}}$ — константа скорости рекомбинации.

Вообще скорость гомогенной реакции ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$) для замедленной реакции



можно представить в виде уравнения

$$v = f(c_1, c_2 \dots c_q) - g(c_1, c_2 \dots c_q) c^p \quad (2.243a)$$

В нашем частном случае

$$f(c_1, c_2 \dots c_q) = k_{\text{дис}} c_{\text{HAc}}$$

и

$$g(c_1, c_2 \dots c_q) = k_{\text{рек}} c_{\text{Ac}}, \quad p = 1$$

Нужно указать, что выражение скорости v в виде простой функции от порядка реакции уже означает известное ограничение числа исследуемых реакций. В данном случае предполагается, что величина $v_0 = f(c_1, c_2 \dots c_q)$ (здесь $v_0 = k_{\text{дис}} c_{\text{HAc}}$) не зависит от концентрации самого вещества S. Наоборот, величина $g(c_1, c_2 \dots c_q) c^p = k c^p$ должна зависеть от концентрации вещества S (c) с учетом порядка реакции p . В нашем примере $k = k_{\text{рек}} c_{\text{Ac}}$.

Скорость гомогенного образования вещества S может быть выражена следующим уравнением:

$$v = v_0 - k c^p \quad (2.243b)$$

в котором $v_0 = f(c_1, c_2 \dots c_q)$ и $k = g(c_1, c_2 \dots c_q)$ могут быть любыми сложными функциями концентраций c_j (в примере c_{HAc} и c_{Ac}). Если имеется только перенапряжение реакции, концентрации c_j должны оставаться независимыми от ξ также и при протекании тока. При этом необходимо подчеркнуть, что независимость концентраций c_j от ξ одновременно означает и независимость v_0 и k от ξ .

При равновесии, когда $v = 0$, v_0 — скорость, с которой протекают противоположно направленные реакции при равновесии, будет

$$v_0 = k (\bar{c})^p \quad (2.244)$$

где \bar{c} — равновесная концентрация вещества S, которая соответствует закону действия масс в применении к гомогенной химической реакции [см. ур. (2. 243а)].

В приведенном выше примере

$$\bar{c} = \bar{c}_{\text{H}^+} = K c_{\text{HAc}} / c_{\text{Ac}}$$

где K — константа диссоциации уксусной кислоты.

Следовательно, v_0 можно назвать скоростью реакции обмена.

После подстановки уравнения (2. 244) в уравнение (2. 243б) получаем следующее выражение для скорости реакции образования вещества S:

$$v = v_0 \left[1 - \left(\frac{c}{\bar{c}} \right)^p \right] = v_0 (1 - u^p) \quad (2. 245)$$

если заменить выражение $c(\xi)/\bar{c}$ на $u(\xi)$. Теперь необходимо рассчитать величину $u(0) = c(0)/\bar{c}$ на поверхности электрода, так как на ее основе, в соответствии с уравнением (2. 242), получается перенапряжение реакции *

$$\eta_p = \frac{\nu RT}{nF} \ln \frac{c(0)}{\bar{c}} = \frac{\nu RT}{nF} \ln u \quad (2. 246)$$

В случае если замедленная реакция протекает с окисленными веществами, участвующими в электродной реакции, величина ν положительна, в противном случае (для восстановленных веществ) ν отрицательна. В то же время валентность электродной реакции n в принципе всегда положительная величина.

В последующих выводах всюду предполагается независимость концентраций c_j (в нашем примере c_{HAc} и c_{Ac}) от расстояния ξ . Если коэффициенты диффузии веществ S и S_j (здесь H^+ и HAc , Ac^-) приблизительно равны друг другу, градиенты концентрации

* В частном случае предшествующей реакции — диссоциации кислоты — уравнение (2. 245) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} v &= k_{\text{дис}} c_{\text{HAc}} - k_{\text{рек}} c_{\text{Ac}} c_{\text{H}^+} = k_{\text{рек}} c_{\text{Ac}} \bar{c}_{\text{H}^+} - k_{\text{рек}} c_{\text{Ac}} c_{\text{H}^+} = \\ &= k_{\text{рек}} c_{\text{Ac}} \left[1 - \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{\bar{c}_{\text{H}^+}} \right) \right] = v_0 \left[1 - \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{\bar{c}_{\text{H}^+}} \right) \right] \end{aligned}$$

Уравнение (2. 246) для данного случая обращается в следующее:

$$\eta_p = (RT/F) \cdot \ln (c_{\text{H}^+}(0)/\bar{c}_{\text{H}^+}) = (RT/F) \cdot \ln u$$

где $u = c_{\text{H}^+}(0)/\bar{c}_{\text{H}^+}$; $\nu = 1$; $n = 1$

веществ S_j принимают почти такое же значение, как и градиент вещества S . Следовательно, величина $c_j(0) - c_j(\infty)$ становится приблизительно равной $c(0) - c(\infty)$. Однако если $c_j \gg \bar{c}$, то изменение концентрации $\Delta c_j \approx \Delta c$ очень невелико по сравнению с величиной c_j , а следовательно, почти не сказывается на скорости обмена $v_0 = f(c_1, c_2 \dots c_q)$. Например, если $[HAc] = 0,1 M$, $[Ac^-] = 0,1 M$ и $pH = 4,7$, что соответствует $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5} M$, то изменение концентрации ($\Delta c = 2 \cdot 10^{-5} M$, а следовательно, и $\Delta c_j = 2 \cdot 10^{-5} M$) составляет только 0,02% от концентрации уксусной кислоты и ацетат-ионов. При такой величине Δc , значения v_0 и k изменились бы только на 0,02%. На рис. 89 единица концентрации c_1 и c_2 на оси ординат уменьшена в 1000 раз. Тем самым изменение концентрации $\Delta c_1, \Delta c_2 \approx \Delta c$ на рис. 89 оказывается в 1000 раз меньше. Если такое постоянство величины c_j не выполняется, математические расчеты становятся значительно сложнее.

Наиболее простым является вывод распределения концентрации у поверхности электрода. Чтобы исследовать это стационарное распределение концентраций $c(\xi)$ у поверхности (см. рис. 89) при протекании гомогенной химической реакции [в нашем примере концентрации $c_{H^+}(\xi)$], следует использовать дополненное выражение II закона Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + v \quad (2.247)$$

Следовательно, для стационарного состояния, когда $\partial c / \partial t = 0$, имеем *

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} = -v = -v_0 \left[1 - \left(\frac{c}{\bar{c}} \right)^p \right] \quad (2.248)$$

или

$$\frac{d^2 u}{d \xi^2} = -\frac{v_0}{D \bar{c}} (1 - u^p) \quad (2.249)$$

После умножения на $\frac{du}{d \xi}$ и интегрирования получаем

$$\left(\frac{du}{d \xi} \right)^2 = -\frac{2v_0}{D \bar{c}} \int (1 - u^p) du = -\frac{2v_0}{D \bar{c}} \left(u - \frac{1}{p+1} u^{p+1} \right) + C \quad (2.250)$$

Величина C вычисляется из граничного условия, по которому для больших расстояний от поверхности $\xi \rightarrow \infty$ получается соотношение

$$\frac{c(\infty)}{\bar{c}} = u(\infty) = 1; \quad \frac{\partial u(\infty)}{\partial \xi} = 0 \quad (2.251)$$

* В § 73 разбирается зависимость перенапряжения реакции от времени по Коутецкому и Брдычке¹⁶⁹ для $p = 1$, причем стационарное распределение концентрации получается при предельном переходе $t \rightarrow \infty$.

Отсюда имеем

$$C = \frac{2v_0}{D\bar{c}} \cdot \frac{p}{p+1} \quad (2.252)$$

После подстановки его в уравнение (2.250) получим

$$\frac{du}{d\xi} = \sqrt{\frac{2v_0}{D\bar{c}} \left(\frac{p}{p+1} + \frac{1}{p+1} u^{p+1} - u \right)} \quad (2.253)$$

Из второго граничного условия находят искомую зависимость плотности тока i от соотношения $u = c(0)/\bar{c}$. Если это граничное условие через плотность тока связать с законом Фарадея и I-ым законом Фика, то

$$\left(\frac{du}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \frac{1}{\bar{c}} \cdot \frac{dc(0)}{d\xi} = -\frac{vi}{nFD\bar{c}} \quad (2.254)$$

Из уравнений (2.253) и (2.254) получаем

$$i = \pm \frac{n}{v} F \sqrt{\frac{2p}{p+1} v_0 \bar{c} D} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{p} \left(\frac{c(0)}{\bar{c}} \right)^{p+1} - \frac{p+1}{p} \cdot \frac{c(0)}{\bar{c}}} \quad (2.255)$$

Для $c(0)/\bar{c} < 1$ уравнение имеет знак минус, а для $c(0)/\bar{c} > 1$ — плюс.

После подстановки величины перенапряжения реакции η_p из уравнения (2.246) получаем выражение для зависимости плотности тока от перенапряжения η_p для гомогенной реакции

$$i = \pm \frac{n}{v} F \sqrt{\frac{2p}{p+1} v_0 \bar{c} D} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{p} e^{\frac{n(p+1)F}{vRT} \eta_p} - \frac{p+1}{p} e^{\frac{nF}{vRT} \eta_p}} \quad (2.256)$$

В последнем выражении плотность тока i сохраняет знак перенапряжения η_p .

Множитель перед вторым корнем в уравнениях (2.255) или (2.256) не зависит от плотности тока i или перенапряжения η_p . Его величина соответствует предельной плотности тока, которая достигается при бесконечно большом перенапряжении $\eta_p/v \rightarrow -\infty$, как это видно из рис. 90. Предельная плотность тока, появляющаяся в результате протекания замедленной химической реакции, была названа Феттером¹⁶ *предельной плотностью тока реакции* i_p . Свойства предельного тока реакции играют важную роль при выяснении характера электрохимического процесса. Поэтому свойства предельного тока реакции будут подробно разобраны особо (§ 70). Величина i_p получается из уравнения (2.256) при $\eta_p/v = -\infty$

$$i_p = -\frac{n}{v} F \sqrt{\frac{2p}{p+1} v_0 \bar{c} D} \quad (2.257)$$

Наряду с порядком реакции p и значением n/ν (число электронов) величина i_p является характеристической величиной для перенапряжения реакции. Если при катодном выделении водорода предшествующей реакцией является диссоциация кислоты, предельная плотность тока реакции по уравнению (2. 257) равна

$$i_p = -F \sqrt{k_{\text{дис}} [\text{HAc}] \cdot [\text{H}^+] D_{\text{H}^+}}$$

$$\text{где } n=1; \nu=v_{\text{H}^+}=1; p=1$$

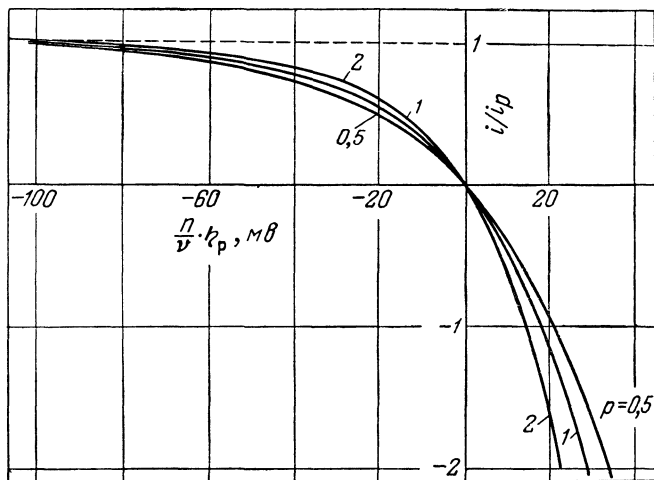


Рис. 90. Зависимость [по ур. (2. 258)] перенапряжения реакции η_p от плотности тока i (за единицу принята предельная плотность тока реакции i_p) для реакций различных порядков p (числа на кривых) в предположении, что замедленной является гомогенная реакция [n/ν — число электронов, принимаемое ($n/\nu > 0$) или отдаваемое ($n/\nu < 0$) молекулой S].

После подстановки i_p в уравнение (2. 256) получаем

$$i = \pm i_p \sqrt{1 + \frac{1}{p} e^{\frac{n(p+1)F}{\nu RT} \eta_p} - \frac{p+1}{p} e^{\frac{nF}{\nu RT} \eta_p}} \quad (2. 258)$$

Знак в этом выражении выбирается таким образом, чтобы плотность тока i имела такой же знак, как и перенапряжение η_p .

На рис. 90 представлена зависимость плотности тока от перенапряжения для различных значений порядка реакции p . На рис. 91 показана та же зависимость в полулогарифмических координатах.

Для *больших* значений перенапряжения, когда его знак меняется на обратный по сравнению со знаком в области предель-

ного тока реакции, т. е. при $\eta_p/v > 0$, можно учитывать только первый экспоненциальный член в уравнении (2. 258), так как при увеличении η_p он растет значительно быстрее, чем все остальные. Тогда уравнение (2. 258) переходит в следующее:

$$i = - \frac{i_p}{|\sqrt[p]{p}|} e^{\frac{n(p+1)F}{2vRT} \eta_p} \quad (2. 259)$$

В области применимости уравнения (2. 259) i всегда имеет знак, обратный знаку i_p . Перенапряжение η_p подчиняется уравнению

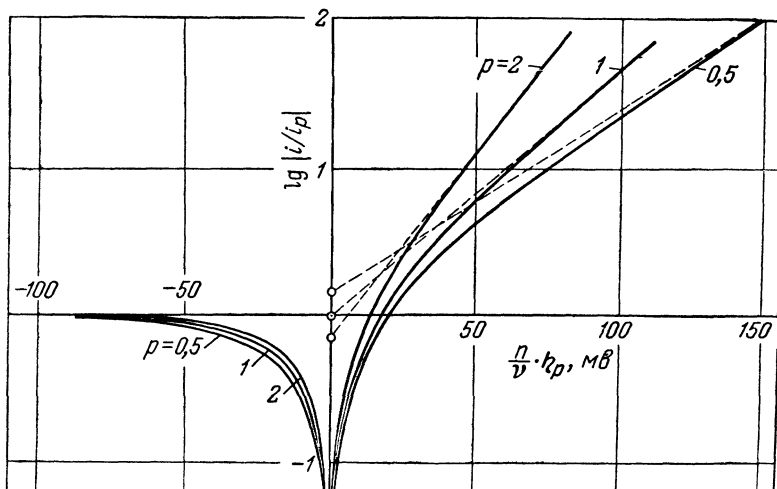


Рис. 91. Зависимость [по ур. (2. 258)] перенапряжения реакции η_p от $\lg |i/i_p|$ для реакций различных порядков p (числа на кривых). [Пунктирные прямые (прямые Тафеля) отвечают уравнению (2. 260); наклон прямых $-(p+1)/2$ на $59,2$ мв при 25°C .]

Тафеля в виде $\eta = a + b \cdot \lg i$ (см. § 496), соответствующем прямым

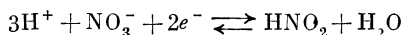
$$\eta_p = - \frac{2v}{n(p+1)} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \left| \frac{i_p}{\sqrt[p]{p}} \right| + \frac{2v}{n(p+1)} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln |i| \quad (2. 260)$$

На рис. 91 эти прямые нарисованы пунктиром; тангенс угла наклона их равен $[(p+1)/2]/59,2$ мв. Вообще в координатах $\lg i - \eta_p$ тангенс угла наклона кривых (при 25°C) равен $[n(p+1)/2v]/59,2$ мв. Координата точки пересечения прямых с осью плотности тока равна $\lg (i_p/\sqrt[p]{p})$, так что при нанесении экспериментальных величин i на график можно определить порядок реакции p . Из наклона прямых можно получить величину n/v .

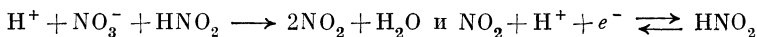
Таким образом, по кривым, представленным на рис. 91, и уравнениям (2. 258) и (2. 260) можно найти все основные величины, определяющие перенапряжение реакции.

Ток, направленный в противоположную сторону по сравнению с предельным током реакции, вызывает повышение концентрации $c(0)$ по отношению к \bar{c} , так что при больших величинах перенапряжения реакции концентрация может стать довольно большой. Поэтому всегда надо следить, выполняются ли условия, необходимые для появления только перенапряжения реакции.

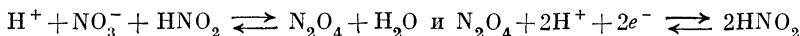
Необходимо еще сказать о выборе вещества S , от которого зависят величины $n, \nu, p, \bar{c}, D, \nu_0$. Если в результате замедленной химической реакции сначала образуется вещество S , которое находится в химическом равновесии с другими веществами S' и S'' , то становятся возможными различные способы разделения суммарной электродной реакции на быструю электродную стадию и замедленную химическую реакцию, как было уже показано на примере электрода $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$. В этом примере было произведено разделение реакции



на



или на



В первом случае S — это NO_2 , а во втором — N_2O_4 . Поэтому встает вопрос, какое из двух веществ (NO_2 или N_2O_4) входит в уравнения (2. 257) и (2. 258). Механизм реакции в обоих случаях один и тот же.

При потреблении на электроде обоих (или еще и других) веществ S и S' , которые находятся в равновесии друг с другом, раствор обедняется этими веществами, вследствие чего они должны поставляться в процессе диффузии из реакционного слоя толщины δ_p . Если величины коэффициентов диффузии веществ примерно равны, то при совместной диффузии обоих веществ вещество с большей равновесной концентрацией обуславливает больший перенос вещества из реакционного слоя. Поэтому в данном случае законы диффузии относятся к тем веществам, которые имеют большую концентрацию*. Величины n, ν, p, \bar{c}, D и ν_0 также должны относиться к веществу с большей концентрацией.

* В сущности, если в уравнения входит вещество S , то предполагается, что $D\bar{c} \gg D'c'$, где \bar{c} — концентрация вещества S , а c' — вещества S' .

Если концентрации веществ S и S' близки между собой, то диффузионные соотношения сильно усложняются, и уравнения (2. 257) и (2. 258) не выполняются.

Изменение концентрации в электролите определяется в результате интегрирования уравнения (2. 253):

$$\xi = -\sqrt{\frac{Dc(p+1)}{2v_0}} \cdot \int \frac{du}{\sqrt{u^{p+1} - (p+1)u + p}} + C$$

где $u = c(0)/\bar{c}$.

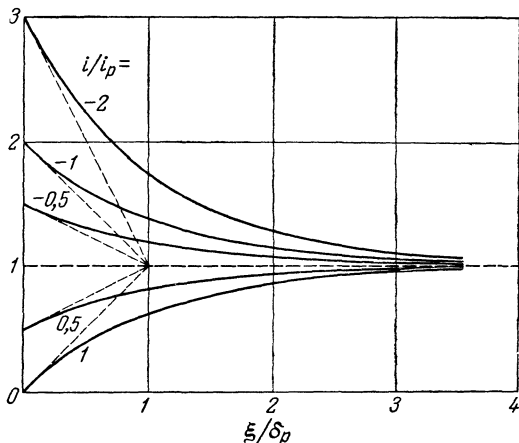


Рис. 92. Зависимость [по ур. (2. 261)] концентрации c от расстояния ξ от поверхности электрода (за единицы приняты равновесная концентрация \bar{c} и толщина реакционного слоя δ_p) для различных плотностей тока i/i_p (числа на кривых) при замедленной гомогенной реакции первого порядка.

Пр и м е р. Пусть единица расстояния $\delta_p = 10^{-3}$ см при $D = 10^{-5}$ см²·сек⁻¹ и времени полураспада $(\bar{c}/v_0) \cdot \ln 2 = 6,93$ мк·сек⁻¹ ($k = 10^4$ сек⁻¹). Тогда при $\bar{c} = 10^{-6}$ моль·л⁻¹ и $n/v = -1$ $i_p = 96,5$ мка·см⁻².

Для $p=1$ при учете граничного условия (2. 254), которое связывает величину $[du(0)/d\xi]_{\xi=0}$ с плотностью тока i , получаем

$$u(\xi) = \frac{c(\xi)}{\bar{c}} = 1 + \frac{v}{nF} \cdot \frac{i}{\sqrt{v_0 D c}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{v_0}{D c}} \xi} \quad (2. 261)$$

Интегрирование уравнения (2. 253) для $p = 0,5$ и 3 приводит к эллиптическим интегралам.

На рис. 92 показано изменение концентрации при $p = 1$ по уравнению (2. 261) в зависимости от расстояния от поверхности электрода для различных плотностей тока i/i_p .

Из рис. 89 и 92 видно, что концентрация не зависит от интенсивности перемешивания (т. е. величины δ) до тех пор, пока заметное изменение концентрации внутри диффузионного слоя не достигнет его границы. Толщина реакционного слоя определяется линейной экстраполяцией градиента концентрации в точке $\xi = 0$ до пересечения с $c = \bar{c}$, как это показано на рис. 89 и 92. Тем самым *толщина реакционного слоя* вычисляется из следующего уравнения

$$\delta_p = \frac{nF}{vi} \cdot D(\bar{c} - c) \quad (2.262)$$

Для реакции I-го порядка, представленной на рис. 92, толщина реакционного слоя δ_p не зависит от плотности тока [ур. (2.263)]. При порядке реакции, не равном единице, такая независимость становится лишь приближенной при плотности тока $i \ll i_p$. При больших плотностях тока наблюдаются значительные отклонения, как это видно из рис. 89, на котором нанесена кривая изменения концентрации при $p = 2$.

Толщина реакционного слоя δ_p , определенная при $p = 1$ из уравнения (2.262), при учете уравнений (2.254) и (2.261) для $\xi = 0$ может быть представлена в следующем виде:

$$\delta_p = \sqrt{\frac{D\bar{c}}{v_0}} \quad (2.263)$$

Для других величин порядка реакции при малых значениях плотности тока $|i| \ll |i_p|$ получаем для толщины реакционного слоя δ_p соотношение

$$\delta_p = \sqrt{\frac{D\bar{c}}{pv_0}} \quad (2.263a)$$

которое верно также и для $p = 1$.

§ 69. Перенапряжение реакции при замедленном протекании гетерогенной реакции

Замедленная химическая реакция может быть также и гетерогенной, т. е. протекать на поверхности электрода. В результате гетерогенной реакции вещество S, участвующее в электродной стадии, либо образуется, либо реагирует с образованием другого вещества. Правило знаков величины ν в гомогенной реакции остается справедливым также и для гетерогенной: ν — положительно для окисленных и отрицательно для восстановленных веществ.

Согласно Феттеру⁴⁶ условие появления только перенапряжения реакции состоит в том, что концентрации веществ S_j , участву-

ющих в электродной реакции, не изменяются в значительной степени до самой поверхности электрода *. Кроме этого, плотность тока обмена i_0 должна быть настолько велика, чтобы $i \ll i_0$.

Для определения скорости v гетерогенной реакции образования вещества используем уравнение (2. 243а, б). Концентрация c может быть гомогенной концентрацией в электролите, однако в большинстве случаев при замедленной гетерогенной химической реакции c является поверхностной концентрацией (*моль·см⁻²*) вещества S в более или менее адсорбированном состоянии. Величина \bar{c} является соответствующей равновесной концентрацией (*моль·см⁻³* или *моль·см⁻²*). Для функций $v_0 = f(c_1, c_2 \dots c_q)$ и $k = g(c_1, c_2 \dots c_q)$ справедливы те же соотношения, которые указаны в § 68. Поэтому и здесь получается уравнение (2. 245) в следующем виде:

$$v = v_0 \left[1 - \left(\frac{c}{\bar{c}} \right)^p \right] = v_0 (1 - u^p) \quad (2. 264)$$

$$\text{где } u = c/\bar{c}$$

Таким образом, скорость v — положительна, если вещество S образуется, и отрицательна, если S потребляется.

В соответствии с уравнением (2. 242) величина перенапряжения реакции зависит от соотношения $u = c/\bar{c}$. Если n — валентность реакции и ν — стехиометрический коэффициент вещества S в электродной стадии, то при использовании уравнения Нернста [или ур. (2. 242)] получим для перенапряжения реакции следующее выражение:

$$\eta_p = \frac{\nu RT}{nF} \cdot \ln \frac{c}{\bar{c}} = \frac{\nu RT}{nF} \cdot \ln u \quad (2. 265)$$

которое совпадает с уравнением (2. 246). Величина ν определяет знак перенапряжения реакции, она положительна при торможении реакции, протекающей с окисленными веществами, и отрицательна для замедленной реакции с восстановленными веществами.

Скорость реакции v связана по закону Фарадея с плотностью тока i , проходящего через электрод. Так как n — всегда положительное целое число, при указанном правиле выбора знаков имеем

$$i = - \frac{n}{\nu} Fv \quad (2. 266)$$

* Так как при протекании тока происходит электрохимическое превращение вещества, возникающие или потребляемые вещества должны диффундировать через диффузионный слой. Для этого необходим градиент концентрации, который, однако, настолько мал (бесконечно мал), что перенапряжение диффузии тоже очень мало (бесконечно мало).

При максимальной скорости v_0 образования вещества S по уравнению (2. 264) при $u = 0$ на электроде наблюдается наибольшая плотность тока i_p , которая в соответствии с уравнением (2. 266) представляет собой предельную плотность тока гетерогенной реакции

$$i_p = -\frac{n}{\nu} F v_0 \quad (2. 267)$$

свойства которой будут разобраны ниже.

Из уравнений (2. 264), (2. 266) и (2. 267) можно определить величину u :

$$u = \frac{c}{c} = \left(1 - \frac{v}{v_0}\right)^{1/p} = \left(1 - \frac{i}{i_p}\right)^{1/p} \quad (2. 268)$$

По Феттеру⁴² на основании последующего выражения при подстановке его в уравнение (2. 265) получается значение стационарного перенапряжения реакции как функция плотности тока

$$\eta_p = \frac{\nu RT}{pnF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_p}\right) \quad (2. 269)$$

Уравнение (2. 269) имеет тот же вид, что и уравнение (2. 93) для перенапряжения диффузии, представленное на рис. 57 и 58. Поэтому нет никакой необходимости еще раз рассматривать зависимость потенциал — ток по уравнению (2. 269). Можно просто сослаться на рис. 57 и 58 в § 56 при замене i_d на i_p и ν_j/n на ν/pn . Из тех же рисунков становятся ясными свойства i_p . При $i \rightarrow i_p$ перенапряжение реакции $\eta_p \rightarrow \pm \infty$ (в зависимости от знака ν). Поэтому плотность тока i_p является предельной, значение которой, как и при гомогенной реакции по уравнению (2. 267), зависит от скорости реакции. Для случая гетерогенной реакции связь становится даже более простой по сравнению с замедленной гомогенной реакцией, что видно из сравнения уравнения (2. 267) с уравнением (2. 257).

При плотности тока со знаком, обратным знаку предельной плотности тока реакции, и значительно большей по величине, чем i_p , т. е. при $-i/i_p \gg 1$, уравнение (2. 269) принимает более простой вид. В этом случае можно пренебречь $\ln 1$, так что для η_p получаем

$$\eta_p = -\frac{\nu RT}{pnF} \cdot \ln |i_p| + \frac{\nu RT}{pnF} \cdot \ln |i| \quad (2. 270)$$

в форме уравнения Тафеля*. Экстраполяция прямой Тафеля до $\eta = 0$ дает величину предельной плотности тока реакции.

* Уравнение (2. 270) было выведено самим Тафелем⁴ для замедленной рекомбинации H-атомов, считая порядок реакции $p = 2$ и $\nu = -1$.

При выводе уравнений (2. 269) и (2. 270) был сделан целый ряд упрощений. Так, уравнение (2. 265) верно в основном только до тех пор, пока поверхностная концентрация соответствует степени заполнения $\theta \ll 1$. При больших степенях заполнения появляются отклонения, которые будут более подробно рассмотрены на примере водородного электрода. Кроме того, уравнение (2. 243а) для скорости реакции является упрощенным, так как не всегда влияние концентрации вещества может быть описано с помощью простой величины порядка реакции p , особенно для гетерогенных реакций. Для этих более сложных случаев было бы необходимо проводить специальные исследования зависимости тока от потенциала на основе вышеизложенных принципов. Наряду с обычными гетерогенными химическими реакциями примером такого более сложного случая может служить растворение и осаждение металлов, если присоединение или уход атома из кристаллической решетки становятся замедленными процессами. Такого рода торможение и наблюдающееся в результате этого перенапряжение кристаллизации подробно рассматриваются в § 75.

§ 70. Предельные плотности тока реакции

а) Критерии различения предельной плотности тока диффузии и предельных плотностей тока гомогенной и гетерогенной реакций

Характерным признаком торможения реакции и тем самым признаком наличия перенапряжения реакции является появление предельного тока реакции, как это следует из §§ 68 и 69. Однако заторможенность процесса диффузии и наличие перенапряжения диффузии также приводят к появлению предельного тока (см. § 58).

В связи с этим возникает вопрос о различимости предельных токов диффузии и реакции. Критерий для их различения был предложен Феттером¹⁶. Как следует из уравнений (2. 145) и (2. 147), предельная плотность тока диффузии зависит от толщины диффузионного слоя по Нернсту. Так как толщина этого слоя δ сильно зависит от интенсивности и способа перемешивания (см. § 60), то и предельная плотность тока диффузии в равной степени зависит от этих факторов. Особенно сильно растет i_d с увеличением скорости перемешивания. После достижения предельной плотности тока диффузии при потенциостатическом включении и турбулентном режиме размешивания появляется кратковременное и не всегда одинаковое по форме колебание плотности тока, а при гальваностатическом включении — аналогичное колебание потенциала со средней частотой около 1 *гц* (см. § 93). Эти

колебания связаны с кратковременными изменениями диффузионного слоя вследствие турбулентности потока*.

Наоборот, при наличии предельного тока реакции указанное явление не наблюдается, так как даже замедленная гомогенная реакция протекает в глубине диффузионного слоя, т. е. при $\delta_p \ll \delta$. Поэтому кратковременное изменение толщины диффузионного слоя, связанное с перемешиванием раствора, не оказывает никакого влияния на течение гомогенной химической реакции внутри диффузионного слоя или гетерогенной реакции на поверхности электрода.

Таким образом, *появление кратковременного колебания плотности тока (соответственно, потенциала) в области предельного тока однозначно указывает на наличие предельной плотности тока диффузии. Отсутствие таких отклонений при размешивании и отсутствие зависимости предельной плотности тока от интенсивности перемешивания однозначно устанавливает наличие предельной плотности тока реакции.* Разумеется, на практике имеются также переходные состояния с меньшей амплитудой колебаний. В связи с этим в экспериментальной части эта проблема будет рассмотрена более подробно. На вращающемся дисковом электроде предельная плотность тока диффузии пропорциональна \sqrt{t} , однако предельная плотность тока реакции не зависит от скорости вращения t (сравни рис. 208 и 218).

После того как на основе изучения зависимости тока от перемешивания было определено, что предельная плотность тока является плотностью тока реакции, остается открытым вопрос, *гомогенная это реакция или гетерогенная.* Критерий для разрешения этого вопроса также был предложен Феттером^{16, 46}. Однако протекание гомогенной химической реакции у поверхности электрода еще в пределах диффузионного слоя, как это разобрано в § 68, не может зависеть от свойств поверхности электрода**. В то же время скорость гетерогенной реакции очень сильно зависит от состояния поверхности. Как известно, в каталитических поверхностных реакциях малейшие следы загрязнений вследствие их адсорбции могут оказывать большое влияние на протекание реакции.

Таким образом, *в противоположность гомогенным реакциям предельная плотность тока гетерогенной реакции и, тем самым перенапряжение реакции, сильно зависит от состояния поверхности электрода и малейших следов «ядов».*

* На вращающемся дисковом электроде подобные колебания не наблюдаются.

** Здесь не рассматривается форма поверхности, т. е., например, ее шероховатость.

Вследствие этого воспроизводимость измерения перенапряжения реакции для замедленной гетерогенной реакции очень плохая, точно так же, как при исследовании гетерогенных каталитических реакций. Прежде всего эти измерения очень чувствительны к «ядам» и сильно зависят от предварительной обработки электрода. Напротив, предельная плотность тока и перенапряжение гомогенной химической реакции не зависят от состояния поверхности. Воспроизводимость измерений при этом такая же, как и при измерениях скорости гомогенных химических реакций. Вследствие этого величина перенапряжения гомогенной реакции может зависеть только от специфических катализаторов, влияющих именно на гомогенную реакцию.

б) Зависимость предельной плотности тока гетерогенной реакции от концентрации

Согласно уравнению (2. 267) величина предельной плотности тока гетерогенной реакции представляет собой непосредственно меру скорости реакции обмена v_0 при ее равновесии. Зависимость i_p от концентрации здесь идентична такой же зависимости для $v_0 = f(c_1, c_2 \dots c_q)$, т. е. скорости промежуточной стадии, которая обуславливает образование вещества S. Таким образом, при протекании гетерогенной реакции на основе зависимости i_p от концентрации можно сделать вывод непосредственно о кинетике процесса образования вещества. Более подробный разбор возможен только для некоторых частных случаев.

Рассмотрим более подробно один довольно распространенный пример. Сделаем предположение, что при скорости гетерогенной реакции, равной $v = f(c_1, c_2 \dots c_q) - g(c_1, c_2 \dots c_q)c^p$, каждому веществу S_j с определенной концентрацией c_j соответствует определенный порядок реакции p_j . Тогда v определяется следующим выражением:

$$v = kc_1^{p_1}c_2^{p_2} \dots c_q^{p_q} - k'c_1^{p'_1}c_2^{p'_2} \dots c_q^{p'_q}c^p = k \cdot \Pi c_i^{p_i} - k'c^p \cdot \Pi c_i^{p'_i} \quad (2. 271)$$

При термодинамическом равновесии скорость обмена реакции выражается уравнением

$$v_0 = k \cdot \Pi c_j^{p_j} \quad (2. 272)$$

Подставляя последнее уравнение в уравнение (2. 267), получим величину предельной плотности тока реакции

$$i_p = -\frac{n}{\nu} Fv_0 = -\frac{n}{\nu} Fk \cdot \Pi c_j^{p_j} \quad (2. 273)$$

Таким образом, концентрационная зависимость предельной плотности тока реакции¹⁶

$$\left(\frac{\partial \lg i_p}{\partial \lg c_k} \right)_{c_j \neq k} = p_k \quad (2.274)$$

представляет собой *порядок химической реакции* для вещества S, при образовании вещества S.

Из зависимости плотности тока обмена i_0 от концентрации получается порядок электрохимической реакции $z_{o,j}$ и $z_{в,j}$, а на основе зависимости предельной плотности тока реакции i_p от концентрации определяется порядок замедленной химической реакции p_j .

в) Зависимость предельной плотности тока гомогенной реакции от концентрации

Величина, а также зависимость предельной плотности тока реакции i_p от концентрации определяется уравнением (2.257) после подстановки выражений для концентрационных соотношений, входящих в скорость обмена реакции v_0 , и равновесной концентрации \bar{c} вещества S, которое образуется в результате протекания замедленной химической реакции.

Для скорости обмена v_0 гомогенной реакции остается верным то же выражение (2.272), что и для гетерогенной реакции. Для равновесной концентрации \bar{c} справедливо уравнение

$$\epsilon_0 = E + v \frac{RT}{nF} \cdot \ln \bar{c} \quad (2.275)$$

С другой стороны, ϵ_0 получается из уравнения Нернста (1.28)

$$\epsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \sum v_j \cdot \ln c_j \quad (2.276)$$

При одинаковом n суммарной электродной реакции и промежуточной стадии перехода электрона получаем следующее выражение для \bar{c} :

$$\bar{c} = K \cdot \text{П}c_j^{v_j/v} \quad (2.277)$$

При подстановке уравнений (2.272) и (2.277) в уравнение (2.257) получаем выражение для определения величины предельной плотности тока реакции

$$i_p = - \frac{n}{v} F \sqrt{\frac{2p}{p+1} DkK} \cdot \text{П}c_j^{\frac{1}{2}(p_j+v_j/v)} \quad (2.278)$$

Из уравнения (2. 278) после логарифмирования и дифференцирования по $\lg c_k$ получаем:

$$\left(\frac{\partial \lg i_p}{\partial \lg c_k} \right)_{c_j \neq k} = \frac{1}{2} \left(p_k + \frac{\nu_k}{\nu} \right) \quad (2. 279)$$

Это последнее выражение, полученное Феттером¹², дает зависимость предельной плотности тока реакции i_p от концентрации при изменении концентрации c_k и постоянстве всех других концентраций c_j . Таким образом, для гомогенных реакций получается более сложная концентрационная зависимость, однако и из нее можно определить порядок химической реакции p относительно веществ S_j при образовании вещества S . В экспериментальной части будет более подробно обсуждено применение этой формулы. Следует, однако, указать на то, что уравнения (2. 279) для гомогенной реакции и уравнение (2. 274) для гетерогенной сильно отличаются друг от друга, так что при определении порядка реакции сначала необходимо знать, какой тип замедленной реакции имеет место.

§ 71. Сопротивление реакции при постоянном токе

а) Сопротивление реакции при замедленной гомогенной реакции

Точно так же, как при рассмотрении перенапряжения перехода и диффузии, были введены понятия сопротивления перехода R_{Π} (см. § 54) и сопротивления диффузии $R_{\text{д}}$ (см. § 61), при исследовании перенапряжения реакции Феттером^{16, 42, 55} было введено представление о сопротивлении реакции. Сопротивление реакции определяется следующим образом:

$$R_p = \left(\frac{d\eta_p}{di} \right)_{i=0} \quad (2. 280)$$

и получается из наклона кривой плотность тока — потенциал при равновесном потенциале ϵ_0 , если наблюдается только перенапряжение реакции η_p .

Точно так же, как сопротивление перехода и сопротивление диффузии, можно выразить через плотность тока обмена i_0 и предельную плотность тока диффузии $i_{\text{д}}$, сопротивление реакции связано с предельной плотностью тока реакции. Сопротивление гомогенной реакции можно определить, исходя из уравнения (2. 258) (§ 68) после дифференцирования его по перенапряжению η_p и перехода к пределу $\lim_{\eta_p \rightarrow 0} \left(\frac{di}{d\eta_p} \right)$

$$R_p = \left(\frac{d\eta_p}{di} \right)_{i=0} = |\nu| \frac{RT}{nF} \sqrt{\frac{2}{p+1}} \cdot \frac{1}{|i_p|} \quad (2. 281)$$

Уравнение (2. 281) было выведено Геришером и Феттером^{16, 55}. Если известна предельная плотность тока реакции i_p , то, пользуясь R_p , можно определить величину $(v/n)\sqrt{2/(p+1)}$, с помощью которой в большинстве случаев можно установить механизм реакции.

б) Сопротивление реакции при замедленной гетерогенной реакции

Выражение для сопротивления гетерогенной реакции было выведено Феттером^{16, 42}. Оно получается точно так же, как в предыдущем разделе в результате дифференцирования уравнения (2. 269) по плотности тока и подстановки $i = 0$:

$$R_p = \left(\frac{d\eta_p}{di} \right)_{i=0} = |v| \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{|i_p|} \quad (2. 282)$$

В этом случае также имеется обратная пропорциональность между предельной плотностью тока реакции i_p и сопротивлением R_p .

Из известных величин R_p и i_p можно по уравнению (2. 282) вычислить pn/v для замедленной гетерогенной реакции.

§ 72. Импеданс реакции при переменном токе

а) Импеданс реакции при замедленной гомогенной реакции

При замедленной химической реакции (так же, как и при перенапряжении другого типа) переменный ток вызывает колебания перенапряжения реакции в положительную и отрицательную стороны с частотой, равной частоте тока. Эти колебания перенапряжения реакции, так же как и перенапряжения диффузии, смещены по фазе относительно переменного тока. Поэтому сопротивление, связывающее между собой напряжение и плотность тока, является импедансом. Этот «импеданс реакции» состоит из омической составляющей R_p и, в соответствии со смещением фазы, из емкостной составляющей C_p . При этом, как покажет дальнейшее обсуждение, смещение по фазе не остается постоянным, как это было для перенапряжения диффузии, а сильно зависит от частоты тока и скорости реакции. Поэтому все соотношения здесь значительно сложнее, чем при переменноточных измерениях перенапряжения диффузии.

В дальнейшем сначала будет рассмотрено перенапряжение гомогенной реакции, которое приводит к распределению концентрации у электрода внутри диффузионного слоя, аналогично

показанному на рис. 89 или 92. Для установления этого распределения, которое зависит от плотности тока, необходимо определенное время. Оно сравнимо по величине с тем временем, за которое корень из усредненного квадрата смещения $V \sqrt{\xi^2} = \sqrt{2Dt}$ достигнет значения толщины реакционного слоя δ_p (см. § 68). Достаточно медленному изменению плотности тока будет соответствовать почти стационарное распределение концентраций. Поэтому при малых частотах распределение концентраций, а также перенапряжение при переменном токе переходят в квазистационарное состояние.

Наоборот, при очень больших частотах, как и в случае перенапряжения диффузии, в раствор от поверхности электрода уходит затухающая концентрационная волна, затухание которой так велико, что ее амплитуда еще задолго до достижения значения толщины реакционного слоя (см. § 68) падает до совершенно незначительной величины. Поэтому вещество, необходимое для протекания тока в соответствии с законом Фарадея, по мере увеличения частоты все в большей мере берется из имеющегося в наличии количества вещества S. Образование и расходование за счет реакции вещества S за короткий промежуток времени и из малого по объему пространства реакции становятся все менее существенными для всего процесса. Поэтому при больших частотах следует ожидать превалирования перенапряжения диффузии по веществу S.

Подробное теоретическое исследование импеданса реакции Z_p было проведено Геришером как для гомогенных¹³⁵, так и для гетерогенных¹⁶⁸ замедленных реакций. При этом влияние торможения диффузии и реакции рассматривалось совместно, вследствие чего сами явления и их математическая обработка стали очень сложными.

Поэтому в дальнейшем на основе выводов Геришера* будет разобрано только перенапряжение реакции при переменном токе без использования комплексных величин.

При рассмотрении условий возникновения только перенапряжения реакции при протекании переменного тока нужно иметь в виду следующее. Согласно определению (см. § 67), перенапряжение реакции $\eta_p = 0$, если константа скорости $k \rightarrow \infty$. Таким образом, если имеется только перенапряжение реакции, то при $k \rightarrow \infty$ общее перенапряжение $\eta \rightarrow 0$. Однако смысл выражения $k \rightarrow \infty$ состоит только в том, что концентрация c вещества S становится приблизительно равной равновесной концентрации \bar{c} ,

* Этому случаю соответствует по Геришеру,¹³⁵ [расчет при условии $c_0 \ll c_{0,1}$.

которая соответствует величинам концентраций $c_j(0)$ веществ S_j у поверхности. Так как перенапряжение при этом имеет ничтожную величину, $\bar{c}(0)$ у поверхности почти не отличается от $\bar{c}(\delta)$ в электролите. Величина $\bar{c}(0)$ определяется на основе закона действия масс из концентраций $c_j(0)$, так что и эти концентрации мало отличаются от их значений $c_j(\delta)$ в середине раствора, в результате чего не наблюдается никакого остаточного перенапряжения, т. е. $\eta - \eta_p \approx 0$. Следовательно, перенапряжение реакции в чистом виде проявляется только тогда, когда концентрации c_j веществ, участвующих в суммарной электродной реакции, становятся большими по сравнению с \bar{c} ($\bar{c} \ll c_j$), так как коэффициенты диффузии рассматриваемых веществ обычно имеют один и тот же порядок величин.

Таким образом, при исследовании перенапряжения реакции в случае наложения переменного тока нужно предположить, что даже при протекании тока концентрация c_j у поверхности электрода изменяется настолько мало, что величины равновесных концентраций \bar{c} , вычисляемых по уравнению (2. 29) на основе закона действия масс, не претерпевают заметных изменений. Тем самым предполагается, что c_j и \bar{c} независимы от плотности тока. Однако, как показано ранее, последнее предположение может рассматриваться только как приближенное, при $c_j \gg \bar{c}$.

Для определения изменения концентрации c у поверхности во времени (t) и в объеме (ξ), которое обусловлено процессами диффузии и протеканием реакции, снова рассмотрим II-ой закон Фика в следующей форме:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + v \quad (2. 283)$$

При прохождении переменного тока величина $\frac{\partial c}{\partial t}$ не может быть равна нулю, как это имеет место при прохождении постоянного тока, благодаря чему это равенство было использовано в § 68 [ур. (2. 248)] для определения стационарного распределения концентраций.

В качестве уравнения для скорости гомогенной реакции v , как и в уравнении (2. 248), используем соотношение

$$v = v_0 \left[1 - \left(\frac{c}{c} \right)^p \right] \quad (2. 284)$$

где p — порядок реакции.

При исследовании перенапряжения реакции с наложением переменного тока наиболее интересна та область зависимости плотности тока от потенциала, в которой между величинами i и η имеется линейное соотношение, и при использовании синусои-

дальнего переменного тока перенапряжение представляет собой правильную синусоидальную функцию времени. Это имеет место только при малых изменениях концентрации, при которых вследствие

$$\left(\frac{c}{\bar{c}}\right)^p = \left(1 + \frac{c - \bar{c}}{\bar{c}}\right)^p \approx 1 + p \frac{c - \bar{c}}{\bar{c}} \quad (2.285)$$

приближенно справедливо при $\Delta c = c - \bar{c}$ следующее выражение:

$$v = -\frac{v_0 p}{\bar{c}} \cdot \Delta c = -k \cdot \Delta c \quad (2.286)$$

где

$$k = \frac{v_0 p}{\bar{c}} \quad (2.287)$$

После подстановки уравнения (2.286) в (2.283) получим дифференциальное уравнение в частных производных для разности концентраций $\Delta c(\xi, t) = c(\xi, t) - \bar{c}$

$$\frac{\partial(\Delta c)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(\Delta c)}{\partial \xi^2} - k \Delta c \quad (2.288)$$

Плотность переменного тока частоты $\omega/2\pi$ (iz)

$$i = I \sin \omega t \quad (2.289)$$

которой соответствует граничное условие (2.168), полученное на основе закона Фарадея и I-ого закона Фика

$$\left(\frac{\partial(\Delta c)}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = -\frac{\nu}{nFD} I \sin \omega t \quad (2.290)$$

дает решение дифференциального уравнения (2.288)

$$\Delta c = [\Delta c_{\text{ом}} \sin(\omega t - 2\pi\xi/\lambda) - \Delta c_{\text{емк}} \cos(\omega t - 2\pi\xi/\lambda)] e^{\xi/\xi_0} \quad (2.291)$$

Выражение (2.291) представляет собой уравнение затухающей концентрационной волны, направленной от поверхности электрода в раствор, причем уже на поверхности при $\xi = 0$ имеется смещение этой волны по фазе относительно плотности тока.

После частного дифференцирования уравнения (2.291) по ξ и t и подстановки результата в уравнения (2.288) и (2.290) путем сравнения коэффициентов можно получить выражения для ξ_0 , λ , $\Delta c_{\text{ом}}$ и $\Delta c_{\text{емк}}$. Коэффициент затухания равен

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2} - \frac{k}{\omega} \right)} \quad (2.292)$$

и длина волны равна

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2D}{\omega} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2} + \frac{k}{\omega} \right]} \quad (2.293)$$

При $k=0$, т. е. в отсутствие реакции, уравнения (2. 292) и (2. 293) переходят в соответствующие уравнения (2. 170а, б), $\xi_0 = \sqrt{2D/\omega}$ и $\lambda = 2\pi\sqrt{2D/\omega}$ для чистой диффузии.

Колебание концентрации у поверхности электрода (при $\xi = 0$) аддитивно складывается из двух членов с одним и тем же смещением по фазе на $\pi/2$ ($=90^\circ$). Первый член с амплитудой $\Delta c_{\text{ом}}$ находится в той же фазе, что и ток, и определяет с помощью уравнения Нернста омическую компоненту R_p переменноточкового импеданса Z_p . Второй член, наоборот, отстает от тока по фазе на $-\pi/2$ ($=-90^\circ$) и определяет емкостную компоненту $1/\omega C_p$ величины Z_p .

Из приведенного выше сравнения коэффициентов получим величины амплитуд $\Delta c_{\text{ом}}$ и $\Delta c_{\text{емк}}$

$$\Delta c_{\text{ом}} = \frac{\nu I}{nF \sqrt{2D\omega}} \cdot \sqrt{\frac{\frac{k}{\omega} + \sqrt{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \quad (2. 294a)$$

$$\Delta c_{\text{емк}} = \frac{\nu I}{nF \sqrt{2D\omega}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2} - \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \quad (2. 294b)$$

$$c \nu > 0 \text{ или } \nu < 0$$

Перенапряжение реакции η_p при наложении переменного тока получается из уравнения Нернста при использовании величины концентрации $c = \bar{c} + \Delta c$ для $\nu > 0$ или < 0 (2. 242). Разность концентраций получается из уравнения (2. 294). Предполагая, что $|\Delta c|/\bar{c} \ll 1$ и тем самым $c/\bar{c} \approx 1$, приближенно справедливо следующее выражение:

$$\eta_p = \nu \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c}{\bar{c}} \approx \nu \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\Delta c}{\bar{c}} \quad (2. 295)$$

После подстановки уравнения (2. 294) для $\xi = 0$ в уравнение (2. 295) получается перенапряжение реакции $\eta_p \ll RT/nF$

$$\eta_p = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{\nu^2}{c \sqrt{2D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2} + \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \cdot I \sin \omega t -$$

$$- \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{\nu^2}{c \sqrt{2D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2} - \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \cdot I \cos \omega t \quad (2. 296)$$

Как было уже указано, перенапряжение реакции при наложении переменного тока аддитивно складывается из омической $\eta_{p, \text{ом}}$ и емкостной составляющих $\eta_{p, \text{емк}}$. Поэтому эквивалентную схему электрода можно представить в виде последовательно соединенных омического сопротивления R_p и емкости C_p , зависящих от частоты тока. Омическая компонента R_p импеданса реакции Z_p получается из значения $\eta_{p, \text{ом}}/i$, а емкостная компонента $1/\omega C_p$ — из $\eta_{p, \text{емк}}/I \cos \omega t$

$$R_p = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{v^2}{\bar{c} \sqrt{2D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2 + \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \quad (2.297a)$$

$$C_p = \frac{n^2 F^2}{RT} \cdot \frac{\bar{c} \sqrt{2D}}{v^2 \sqrt{\omega}} \cdot \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2 - \frac{k}{\omega}}} \quad (2.297b)$$

Уравнения (2.297) соответствуют уравнениям (2.178a) для импеданса диффузии (§ 62). Без подкоренного выражения уравнения (2.297) определяют импеданс диффузии, относящийся к веществу S. Только подкоренное выражение учитывает образование и исчезновение вещества S в результате протекания замедленной химической реакции.

Величины R_p и C_p зависят не только от $\sqrt{\omega}$, но в значительной мере также от соотношения k/ω , для которого в соответствии с уравнением (2.287) имеется следующее выражение:

$$\frac{k}{\omega} = \frac{pv_0}{\bar{c}\omega} \quad (2.298)$$

При $\omega \ll k$ уравнения (2.297) упрощаются

$$R_p = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{v^2}{\bar{c} \sqrt{Dk}} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{v^2}{\sqrt{pDcv_0}} = R_{p, \text{ст}} \quad (2.299a)$$

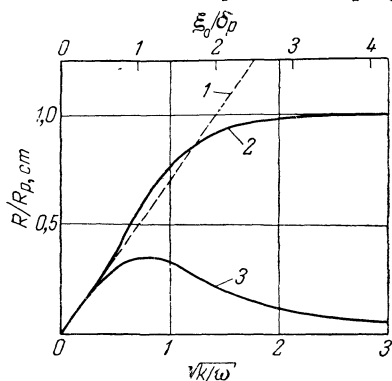
$$\frac{1}{\omega C_p} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{v^2}{\bar{c} \sqrt{Dk}} \cdot \frac{\omega}{2k} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{v^2}{\sqrt{pDcv_0}} \cdot \frac{\bar{c}}{2pv_0} \omega \quad (2.299b)$$

Поэтому омическое сопротивление при малых частотах стремится к постоянной величине. При этом емкостное сопротивление $1/\omega C_p$ становится равным нулю. На рис. 93 представлена зависимость обеих составляющих импеданса реакции от $1/\sqrt{\omega}$ (единица измерения на оси ординат равна предельному значению омической компоненты $R_{p, \text{ст}}$ при $\omega = 0$). На оси абсцисс, кроме $\sqrt{k/\omega}$, могут быть также отложены единицы, равные глубине проникновения

$\xi_0 = \sqrt{2D/\omega}$ [см. § 62, ур. (2.170a)] затухающей диффузионной волны ($k = 0$), отнесенной к стационарной толщине реакционного слоя $\delta_p = \sqrt{Dc/pv_0} = \sqrt{D/k}$ [см. § 68, ур. (2.263a)].

Это соотношение равно

$$\frac{\xi_0, \mu}{\delta_p} = \sqrt{\frac{2k}{\omega}} \quad (2.300)$$



С другой стороны, компоненты R_p и $1/\omega C_p$ при очень больших частотах $\omega \gg k$ приближаются к величинам R_D и $1/\omega R_D$ обычного импеданса диффузии Z_D для концентраций \bar{c} в соответствии с уравнением (2.178a), так как при $\omega \gg k$ корень в уравнении (2.297a, б) становится равным 1. Поэтому можно написать следующее уравнение:

$$R_p = \frac{1}{\omega C_p} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{v^2}{\bar{c} \sqrt{2D\omega}} \quad (2.301)$$

Последнему уравнению соответствует пунктирная кривая 1 на рис. 93.

Амплитуда затухающей концентрационной волны, уходящей в глубь раствора, уменьшается на расстоянии ξ_0 в e раз. По мере увеличения частоты тока глубина проникновения ξ_0 становится все меньше, поэтому объем раствора у поверхности электрода, в котором может протекать реакция, также уменьшается. В конце концов образование или потребление вещества S за полупериод

Рис. 93. Зависимость [по ур. (2.297)] омической R_p (кривая 2) и емкости $1/(\omega C_p)$ (кривая 3) составляющих импеданса реакции Z_p (последовательное соединение) и тех же составляющих импеданса диффузии Z_D (кривая 1) от обратной частоты ($\sqrt{k/\omega}$) при замедленной гомогенной реакции и аналогичная зависимость [по ур. (2.292)] от глубины проникновения ξ для чистой диффузии [за единицу измерения приняты предельные значения омической составляющей $R_{p, \text{ст}}$ для $\omega=0$; $k=pv_0/\bar{c}$ (где p — порядок реакции по S , v_0 — скорость обмена при равновесной концентрации \bar{c} вещества S); стационарная толщина реакционного слоя δ_p].

колебания становится настолько незначительным, что у поверхности образуется концентрационная волна вещества S только диффузионного происхождения. В этом случае процесс описывается уравнением (2.301). Это явление не следует путать с процессами, протекающими при очень большой скорости реакции v_0 , т. е. при $k \rightarrow \infty$. В последнем случае концентрационная волна создавалась бы не только за счет незначительного количества вещества S при $\bar{c} \ll c_j$, но и за счет наличия веществ S_j , концентрация которых на несколько порядков больше. Тогда сопротивление $R_p =$

$= R_d$ станет во столько же раз меньше, так как вместо \bar{c} в уравнении (2. 301) будет стоять величина c_j .

Если глубина проникновения $\xi_{0, д}$ для одной только диффузии в соответствии с уравнением (2. 170) при уменьшении частоты становится значительно больше, чем стационарная толщина реакционного слоя δ_p , то можно ожидать квазистационарного установления такого распределения концентраций, которое получается, если рассматривать мгновенный ток через электрод, как постоянный. Таким образом, импеданс реакции Z_p должен перейти в сопротивление реакции при постоянном токе $R_{p, ст}$. Действительно, сравнение уравнения (2. 299) с уравнениями (2. 281) и (2. 257) показывает, что они полностью согласуются друг с другом. Смещение по фазе также стремится к нулю для $\omega \rightarrow 0$. Это ясно видно из рис. 94, на котором изображена зависимость смещения по фазе от k/ω .

Смещение по фазе δ перенапряжения реакции η_p относительно плотности тока получается из уравнения (2. 294), соответственно (2. 296) из условия $\text{tg } \delta = -\Delta c_{\text{емк}}/\Delta c_{\text{ом}}$

$$\text{tg } \delta = \frac{k}{\omega} - \sqrt{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2} \quad (2. 302)$$

Следовательно, величина δ не является постоянной при всех частотах и равной -45° , а сильно зависит от ω . Для $\omega \ll k$ величина $\text{tg } \delta$ переходит в

$$\text{tg } \delta = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\omega}{k} \quad (\omega \ll k) \quad (2. 303)$$

Глубина проникновения ξ_0 в соответствии с уравнением (2. 292) при малых частотах $\omega \ll k$ стремится к предельному значению

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{D}{k}} = \sqrt{\frac{Dc}{p\nu_0}} \quad (\omega \ll k) \quad (2. 304)$$

Это предельное значение является стационарной толщиной реакционного слоя δ_p . Наоборот, длина концентрационной волны растет с уменьшением частоты при $\omega \ll k$, как это следует из уравнения (2. 293)

$$\lambda = 2\pi \frac{2}{\omega} \sqrt{Dk} \quad (2. 305)$$

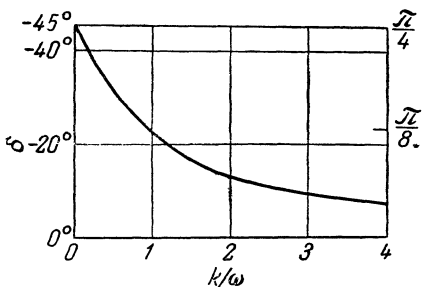


Рис. 94. Зависимость [по ур. (2. 302)] смещения по фазе δ перенапряжения гомогенной реакции η_p относительно плотности тока i от обратной частоты k/ω .

б) Импеданс реакции при замедленной гетерогенной реакции

Импеданс замедленной гетерогенной реакции имеет более простые свойства, чем импеданс гомогенной реакции. В данном случае независимо от плотности тока, скорости реакции и частоты переменного тока реакция протекает на поверхности электрода. Поэтому при наличии одного только перенапряжения гетерогенной реакции можно не учитывать диффузионные процессы в растворе электролита. Однако обычно закономерности протекания гетерогенной реакции менее ясны, чем гомогенных реакций.

Вывод уравнений для сопротивления реакции снова будет проведен по Герिशеру¹⁶⁸, причем, так же как и раньше, будет рассматриваться только перенапряжение реакции и не будут использоваться комплексные числа.

Амплитуда переменного тока [ур. (2. 289)] также должна быть выбрана настолько малой, чтобы соблюдалось линейное соотношение между i и η_p . Как и в § 72а, это условие выполняется, если относительное изменение поверхностной концентрации вещества S остается очень малым, т. е. $\Delta c/\bar{c} = (c - \bar{c})/\bar{c} \ll 1$. При выполнении этого условия из уравнения (2. 264) совместно с уравнением (2. 285) получается соотношение для скорости образования v вещества S (моль·см⁻²·сек⁻¹)

$$v = -\frac{v_0 p}{c} \Delta c = -k \Delta c \quad (2. 306)$$

которое справедливо также и для заторможенной гомогенной реакции [ур. (2. 286)]. В этом уравнении v_0 — скорость обмена реакции для равновесного состояния при поверхностной концентрации \bar{c} , p — порядок реакции по веществу S.

Перенапряжение реакции η_p определяется через поверхностную концентрацию c из уравнения (2. 265) при тех же условиях. Поэтому в упрощенном виде и в этом случае получаем

$$\eta_p = v \frac{RT}{nE} \cdot \ln \frac{c}{\bar{c}} \approx v \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\Delta c}{\bar{c}} \quad (2. 307)$$

Чтобы определить изменение перенапряжения во времени, нужно сначала определить зависимость Δc от t . По Герिशеру^{135, 168} для этого составляется дифференциальное уравнение для $d(\Delta c)/dt$. При отсутствии тока $d(\Delta c)/dt = v$. При протекании тока образуется дополнительно vi/nF (моль·см⁻²·сек⁻¹) вещества S. Поэтому можно написать следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d(\Delta c)}{dt} = v \frac{i}{nF} + v = v \frac{i}{nF} - k \Delta c \quad (2. 308)$$

Для $i = I \sin \omega t$ имеем

$$\frac{d(\Delta c)}{dt} = \nu \frac{I}{nF} \sin \omega t - k \Delta c \quad (2. 309)$$

Решая это дифференциальное уравнение, получаем следующее выражение:

$$\Delta c = \Delta c_{\text{ом}} \sin \omega t - \Delta c_{\text{емк}} \cos \omega t \quad (2. 310)$$

которое состоит из омической ($\Delta c_{\text{ом}}$) и емкостной ($\Delta c_{\text{емк}}$) компонент.

Дифференцируя уравнение (2. 310) по t и сравнивая коэффициенты, получаем

$$\omega \Delta c_{\text{емк}} = \frac{\nu I}{nF} - k \cdot \Delta c_{\text{ом}} \quad (2. 311a)$$

$$\omega \Delta c_{\text{ом}} = k \cdot \Delta c_{\text{емк}} \quad (2. 311b)$$

Отсюда находим величины амплитуд омических и емкостных компонент изменения поверхностной концентрации

$$\Delta c_{\text{ом}} = \frac{\nu I}{nF} \cdot \frac{k}{k^2 + \omega^2} \quad (2. 312a)$$

$$\Delta c_{\text{емк}} = \frac{\nu I}{nF} \cdot \frac{\omega}{k^2 + \omega^2} \quad (2. 312b)$$

После подстановки уравнений (2. 312) в уравнение (2. 310), а полученного результата в уравнение (2. 307) получим перенапряжение реакции η_p

$$\begin{aligned} \eta_p = \eta_{p, \text{ом}} + \eta_{p, \text{емк}} &= \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{I}{c} \cdot \frac{k}{k^2 + \omega^2} \sin(\omega t) - \\ &- \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{I}{c} \cdot \frac{\omega}{\omega^2 + k^2} \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (2. 313)$$

Следовательно, компоненты сопротивления

$$R_p = \frac{\eta_{p, \text{ом}}}{I \sin(\omega t)} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\omega C_p} = - \frac{\eta_{p, \text{емк}}}{I \cos(\omega t)}$$

при последовательном соединении имеют следующий вид:

$$R_p = \frac{\nu^2 RI}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{ck} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \quad (2. 314a)$$

$$\frac{1}{\omega C_p} = \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{ck} \cdot \frac{\omega/k}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \quad (2. 314b)$$

Для малых частот $\omega \ll k$ компоненты сопротивления R_p и $1/\omega C_p$ можно выразить

$$R_p = \frac{v^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{ck} = R_{p, \text{ст}} \quad (2.315a)$$

$$\frac{1}{\omega C_p} = \frac{v^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{ck} \cdot \frac{\omega}{k} \quad (2.315b)$$

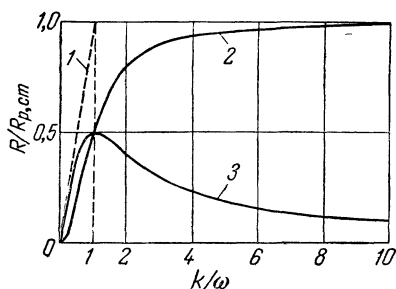


Рис. 95. Зависимость [по ур. (2.314)] омической R_p (кривая 2) и емкостной $1/(\omega C_p)$ (кривая 3) составляющих импеданса реакции (последовательное соединение) и тех же составляющих импеданса диффузии (кривая 1) от обратной частоты k/ω при замедленной гетерогенной реакции [за единицы измерения приняты стационарное сопротивление $R_{p, \text{ст}}$ при постоянном токе ($\omega = 0$) и $k = p v_0 / \bar{c}$ (см. рис. 93)].

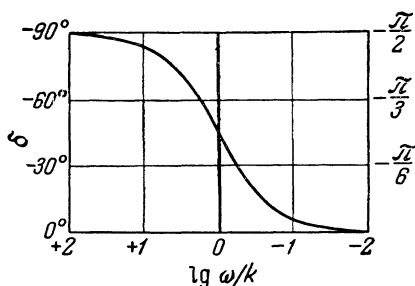


Рис. 96. Зависимость [по ур. (2.318)] смещения по фазе δ перенапряжения гетерогенной реакции η_p относительно плотности тока i от обратной частоты k/ω .

Предельное значение R_p , данное в уравнении (2.315a), после подстановки $\bar{c}k = p v_0$ из уравнения (2.306) связывается с предельной плотностью тока реакции $i_p = -(n/v) F v_0$ [ур. (2.267)]. Таким

образом, получается выражение для стационарного сопротивления реакции при постоянном токе

$$\frac{v^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{ck} = |v| \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{|i_p|} = R_{p, \text{ст}} \quad (2.316)$$

т. е. выражение, уже выведенное в § 71 [ур. (2.282)]. Вообще говоря, в уравнении (2.316) должна стоять величина $-v/i_p = v^2/nF v_0$ [по ур. (2.267)], однако, так как эта величина всегда положительна, значительно удобнее брать ее абсолютное значение.

На рис. 95 показана зависимость омической (кривая 2) и емкостной (кривая 3) компонент от k/ω (обратной частоты) по уравнению (2.314). Единицей по оси ординат служит стационарное сопротивление $R_{p, \text{ст}}$ при постоянном токе [ур. (2.315a)].

Из рисунка видно, как по мере уменьшения частоты омическая компонента R_p приближается к предельному значению $R_p, \text{ст.}$

Емкостная компонента при последовательном соединении в соответствии с уравнением (2. 315б) уменьшается пропорционально частоте, и в конце концов совсем исчезает при достаточно низкой частоте. Тем самым при уменьшении частоты смещение по фазе становится все меньше и меньше.

Для больших частот $\omega \gg k$ уравнения (2. 314а, б) принимают следующую форму:

$$R_p = \frac{v^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{ck} \left(\frac{k}{\omega} \right)^2 \quad (2. 317a)$$

$$\frac{1}{\omega C_p} = \frac{v^2 RT}{n^2 F} \cdot \frac{1}{ck} \cdot \frac{k}{\omega} \quad (2. 317b)$$

Обе величины приближаются по мере увеличения частоты к нулю. Однако степень приближения к нулю здесь различна: $1/\omega C_p$ уменьшается пропорционально $1/\omega$, а R_p — пропорционально квадрату этой величины.

Смещение по фазе δ , как и для гомогенной реакции, получается из соотношения $\text{tg } \delta = -\Delta c_{\text{эмк}}/\Delta c_{\text{ом}}$

$$\text{tg } \delta = -\frac{\omega}{k} \quad (2. 318)$$

На рис. 96 показана зависимость фазового угла, рассчитанного из уравнения (2. 318), от обратной частоты (в логарифмическом масштабе). Для $\omega \gg k$ фазовый угол приближается к 90° . При $\omega \ll k$ он становится близким нулю. Таким образом, импеданс гетерогенной реакции Z_p при низких частотах становится почти омическим сопротивлением, а при высоких частотах приближается к емкостному. В противоположность импедансу гомогенной реакции в данном случае смещение по фазе может достигать не 45° , а 90° .

§ 73. Зависимость плотности тока реакции от времени при заданном перенапряжении реакции (потенциостатические условия)

В § 68 было рассмотрено перенапряжение реакции в стационарном состоянии. Как было показано на рис. 89 или 92, распределение концентраций в электролите при торможении гомогенной реакции после включения тока устанавливается во времени. Более того, рассмотренное ранее распределение концентраций представляет собой лишь конечное состояние, которое достигается

асимптотически в течение времени. В настоящем разделе будет разобрана временная функция тока после включения потенциала (перенапряжения) до момента достижения конечного состояния (потенциостатические условия).

До сих пор эта проблема рассматривалась только применительно к ртутному электроду. Однако без всякого изменения она может быть применена к твердым электродам. Коутецкий и Брдичка¹⁶⁹ исследовали эту проблему на основе уравнения (2. 283), которое получается из II-го закона Фика. Однако Коутецкий¹⁷⁰ смог дать общее решение этого уравнения, т. е. функцию $c(\xi, t)$, только для реакции первого порядка. Для реакции любого порядка эта сложная задача еще не решена. Делахей и Стиль¹⁷¹ и одновременно Миллер¹⁷² пришли к тому же результату также путем решения уравнения (2. 283).

В качестве исходного уравнения для скорости реакции первого порядка по веществу S снова используем уравнение (2. 243б) или (2. 245)

$$v = v_0 - kc = v_0 \left(1 - \frac{c}{\bar{c}}\right) \quad (2. 319)$$

и получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + v_0 - kc \quad (2. 320)$$

с граничными условиями

$$t = 0 \quad \xi \geq 0 \quad c = \bar{c} \quad (2. 321a)$$

и

$$t > 0 \quad \xi = 0 \quad c = 0 \quad (2. 321б)$$

Эти граничные условия справедливы в предположении, что перенапряжение реакции η_p достаточно велико, чтобы выполнялось условие $c \ll \bar{c}$. Следовательно, это и есть граничное условие использования методики потенциостатического включения, при которой рассматривается мгновенный ток реакции, изменяющийся во времени.

По Коутецкому¹⁷⁰, а также Делахею и Стилю¹⁷¹ и Миллеру¹⁷², при этих условиях получается следующее соотношение между концентрацией $c(\xi, t)$ и \bar{c} :

$$\begin{aligned} \frac{c}{\bar{c}} = & 1 - \frac{1}{2} e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} \xi} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{kt} \right) \right] - \\ & - \frac{1}{2} e^{+\sqrt{\frac{k}{D}} \xi} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{kt} \right) \right] \end{aligned} \quad (2. 322)$$

где символом erf обозначен интеграл ошибок Гаусса (*error function*)

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \text{erf}(-u^2) du \quad (2.323)$$

Уравнению (2.322) можно придать другую форму. В соответствии с уравнением (2.263) толщина реакционного слоя (для $p = 1$) равна

$$\begin{aligned} \delta_p &= \sqrt{\frac{Dc}{v_0}} = \\ &= \sqrt{\frac{D}{k}} = \sqrt{D\tau} \quad (2.324) \end{aligned}$$

где τ — удвоенная величина времени, необходимого для того, чтобы корень из среднего значения квадрата смещения достиг толщины реакционного слоя.

Величина τ является мерой скорости установления стационарного перенапряжения реакции и в соответствии с (2.324) $\tau = 1/k$. Величина $\tau \ln 2$ равна времени, за которое замедленная реакция первого порядка пройдет наполовину. Таким образом, изменение во времени c/\bar{c} по уравнению (2.322) можно представить в единицах ξ/δ_p (т. е. в единицах толщины реакционного слоя) и t/τ (единицах τ) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{c}{\bar{c}} &= 1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{\xi}{\delta_p}} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{1}{2} \frac{\xi}{\delta_p} \sqrt{\frac{\tau}{t}} - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right] - \\ &- \frac{1}{2} e^{\frac{\xi}{\delta_p}} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{1}{2} \frac{\xi}{\delta_p} \sqrt{\frac{\tau}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right] \quad (2.325) \end{aligned}$$

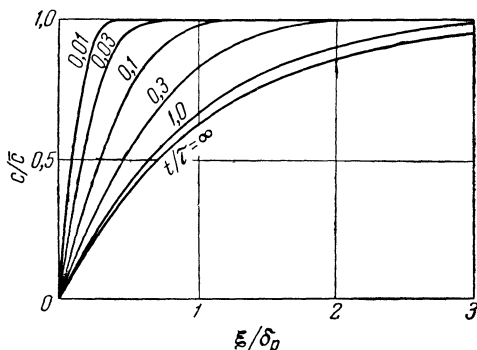


Рис. 97. Зависимость [по ур. (2.325)] концентрации c от расстояния ξ от поверхности электрода и времени t (числа на кривых) после включения предельного тока (потенциостатические условия) при замедленной предшествующей гомогенной химической реакции первого порядка (за единицы измерения приняты равновесная концентрация \bar{c} , толщина реакционного слоя $\delta_p = \sqrt{D/k} = \sqrt{Dc/v_0}$ и $\tau = \delta_p^2/D$).

На рис. 97 показана зависимость величины c/\bar{c} от приведенных выше величин ξ/δ_p и t/τ по уравнению (2.325). Из рисунка видно,

что распределение концентраций уже при $t = \tau = \delta_p^2/D = 1/k = \bar{c}/v_0$ довольно близко к стационарному состоянию при $t \rightarrow \infty$.

Чтобы получить из уравнения (2. 322) стационарное распределение концентраций, нужно подставить в уравнение (2. 325) $t \rightarrow \infty$. Так как $\operatorname{erf}(-\infty) = -1$ и $\operatorname{erf}(+\infty) = +1$, то совместно с уравнением (2. 257) для $i = i_p$ находим предельное значение для \bar{c}/\bar{c} , уже полученное в § 68:

$$\frac{c}{\bar{c}} = 1 - e^{-\frac{\xi}{\delta_p}} \quad (2. 326)$$

Уравнение (2. 322) выведено для граничных условий $t > 0$, $\xi = 0$ и $c = 0$, которые соответствуют по уравнению (2. 242) перенапряжению реакции $\eta_p \rightarrow \pm \infty$. Для конечного значения перенапряжения реакции, которое соответствует концентрации $c > 0$, можно решить дифференциальное уравнение (2. 320) с помощью замены переменных. Тогда граничные условия (2. 321б) нужно записать в следующем виде:

$$t > 0, \quad \xi = 0, \quad c = c(0) \quad (2. 321в)$$

Путем замены переменных $u = c - c(0)$ получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + [v_0 - kc(0)] - ku \quad (2. 327)$$

с граничными условиями

$$t = 0 \quad \xi \geq 0 \quad u = \bar{c} - c(0) = \bar{u} \quad (2. 327а)$$

$$t > 0 \quad \xi = 0 \quad u = 0 \quad (2. 327б)$$

Дифференциальное уравнение (2. 327) имеет такую же форму, как и уравнение (2. 320), и те же граничные условия, однако вместо c в него входит величина u , а вместо \bar{c} — величина \bar{u} . Поэтому решением уравнения (2. 327) является уравнение (2. 322), в котором c и \bar{c} заменены на $u = c - c(0)$ и $\bar{u} = \bar{c} - c(0)$. Такое преобразование приводит, наконец, к искомому решению дифференциального уравнения (2. 320) с граничными условиями (2. 321а) и (2. 321в)

$$\begin{aligned} \frac{c}{\bar{c}} = & 1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{c(0)}{\bar{c}} \right) \times \\ & \times \left\{ e^{-\frac{\xi}{\delta_p}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\xi}{\delta_p} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{t}} - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right] + \right. \\ & \left. + e^{\frac{\xi}{\delta_p}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\xi}{\delta_p} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right] \right\} \quad (2. 328) \end{aligned}$$

в котором δ_p и τ имеют тот же смысл, что и раньше. Таким образом, рис. 97 дает также общую картину распределения $[c - c(0)]/[\bar{c} - c(0)]$ у поверхности электрода.

Зависимость плотности тока от времени $i(t)$ при заданном потенциале ε и тем самым при заданном перенапряжении реакции η_p (потенциостатические условия) получается после дифференцирования уравнения (2. 328) по ξ и подстановки в уравнение (2. 254)

$$i = -\frac{n}{v} FD \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}$$

Так как

$$\frac{d}{d\xi} \cdot \operatorname{erf}(f(\xi)) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(f(x))^2} \cdot \frac{df(\xi)}{d\xi} \quad (2. 329)$$

и $\operatorname{erf}(x) = -\operatorname{erf}(-x)$, для частной производной при $\xi = 0$ получим

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = \frac{\bar{c} - c(0)}{\delta_p} \cdot \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) + \sqrt{\frac{\tau}{\pi t}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2. 330)$$

Между перенапряжением реакции η_p и концентрацией $c(0)$ в соответствии с уравнением (2. 246) или уравнением (2. 242) имеется соотношение

$$1 - \frac{c(0)}{\bar{c}} = \frac{\bar{c} - c(0)}{\bar{c}} = 1 - e^{\frac{nF}{vRT} \eta_p} \quad (2. 331)$$

Из уравнений (2. 254), (2. 330) и (2. 331) находим искомую функцию плотность тока — время при заданном перенапряжении

$$i = i_{p, \infty} \left(1 - e^{\frac{nF}{vRT} \eta_p} \right) \left[\operatorname{erf}(\sqrt{kt}) + \frac{1}{\sqrt{\pi kt}} \cdot e^{-kt} \right] \quad (2. 332)$$

$$\text{где} \quad i_{p, \infty} = -\frac{n}{v} F \sqrt{Dc_0}$$

Выражение $i_{p, \infty}$ в уравнении (2. 332) является предельной плотностью тока реакции i_p в стационарном состоянии (2. 257) при $p = 1^*$. Вторая квадратная скобка в уравнении (2. 332) принимает при $t \rightarrow \infty$ значение 1, так как $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Она дает асимптотическое приближение плотности тока реакции i во времени к стационарному значению i_{∞} . Для $t \rightarrow \infty$ уравнение (2. 332) переходит в стационарное уравнение (2. 258).

* Подкоренное выражение в уравнении (2. 258) при $p = 1$ равно

$$1 - 2e^{\frac{nF}{vRT} \eta_p} + e^{\frac{2nF}{vRT} \eta_p} = \left[1 - e^{\frac{nF}{vRT} \eta_p} \right]^2$$

Стационарная плотность тока i_∞ по уравнению (2. 332) и (2. 258) равна

$$i_\infty = i_{p, \infty} \left(1 - e^{-\frac{nF}{vRT} \eta_p} \right) \quad (2. 333)$$

и таким образом

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{kt}} e^{-u^2} du + \frac{1}{\sqrt{\pi kt}} \cdot e^{-kt} \quad (2. 334)$$

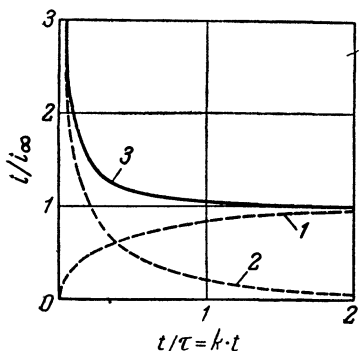


Рис. 98. Установление во времени стационарной плотности тока (кривая 3) при замедленной гомогенной химической реакции первого порядка [по ур. (2. 334)] с константой скорости k (потенциостатические условия). Пунктирные кривые дают первое (1) и второе (2) слагаемые в уравнении (2. 334).

На рис. 98 показана зависимость, описываемая уравнением (2. 334), от времени t , выраженного в единицах $\tau = 1/k$. Кривая 1 соответствует функции $\text{erf}(\sqrt{kt})$, а кривая 2 — функции $(1/\sqrt{\pi kt}) \cdot e^{-kt}$.

При малых значениях времени $t/\tau \ll 1$ уравнение (2. 334) переходит в следующее

$$i = \frac{i_\infty}{\sqrt{\pi kt}} \quad (2. 335)$$

и после подстановки в него i_∞ [ур. (2. 333) и (2. 332)] и $k = v_0/c$ соответствует уменьшению во времени плотности тока диффузии по веществу S согласно уравнению (2. 207). За такое короткое время и в очень малом реакционном пространстве не происходит

значительного превращения вещества в результате протекания замедленной реакции, поэтому количество вещества S, необходимое для протекания тока по закону Фарадея, доставляется диффузией из объема, прилегающего к поверхности электрода, с концентрацией, равной c . Вследствие этого соотношение между плотностью тока и временем приблизительно соответствует чистой диффузии по уравнению (2. 207). Несмотря на это, перенапряжение, наблюдающееся в данном случае, является перенапряжением реакции (см. § 67).

Рассмотренная выше зависимость тока от времени для заданного потенциала была выведена только для реакций первого порядка. Зависимость перенапряжения от времени при заданной

плотности тока (гальваностатические условия) также еще не рассмотрена теоретически.

Для гетерогенных реакций исследование зависимости плотности тока от времени при заданном потенциале представляет интерес только тогда, когда эта реакция связана с перемещением вещества по поверхности электрода, т. е. с поверхностной диффузией. Последнее явление можно ожидать при построении или разрушении кристаллической решетки во время осаждения или растворения металлов. Теоретическая разработка этой проблемы еще не закончена, однако некоторые ее стороны будут более подробно рассмотрены при изложении вопросов перенапряжения кристаллизации (см. § 75—77).

§ 74. Полярографический ток реакции на ртутном капельном электроде

а) Плотность тока на поверхности капли

При исследовании диффузионных токов на ртутном капельном электроде (§ 65) предполагалось, что при протекании суммарной электродной реакции ни одна химическая реакция не является замедленной. Торможение химической реакции точно так же ведет к уменьшению величины полярографических токов, как это имело место для стационарных предельных токов (§ 70). В то время как при исчезновении торможения ($k \rightarrow \infty$) при поддержании одного и того же среднего тока перенапряжение становится исчезающе малым, для конечного значения k , согласно определению, на электроде устанавливается определенное значение перенапряжения реакции. При этом предполагается, что концентрации c_j веществ S_j , из которых образуется вещество S с концентрацией c , значительно больше, чем \bar{c} , считая, что коэффициенты диффузии D_j и D одинаковы по порядку величин. Поэтому при появлении только перенапряжения реакции при протекании тока можно считать равновесную концентрацию \bar{c} вещества S , образующегося в результате замедленной реакции, приблизительно постоянной и независимой от i . Концентрацию \bar{c} можно рассчитать по закону действия масс из величин c_j . Истинная концентрация $c(\varepsilon, t)$ должна быть для замедленной реакции значительно меньше, чем \bar{c} , и при решении данной проблемы необходимо проследить изменение этой концентрации как во времени, так и в пространстве (в объеме электролита), как это было сделано в предыдущих параграфах.

Более общим является случай одновременного влияния диффузии веществ S_j . Как будет показано в дальнейшем, теория полярографических токов реакции была развита при учете этого влияния.

В общем случае перенапряжения диффузии и реакции накладываются друг на друга.

Исследование полярографических токов реакции было впервые проведено Визнером¹⁷³ и Брдичкой^{174, 175}. Математический расчет был осуществлен Коутецким и Брдичкой¹⁶⁹. Затем последовали аналогичные работы Делахея¹⁷⁶. Тогда же Коутецкий¹⁷⁰ нашел более общее и точное решение дифференциального уравнения (2. 283), которое было подтверждено Делахеем и Стилем¹⁷¹ и Миллером¹⁷² (ср. § 73). Все эти исследования, однако, не точно учитывали рост капли.

Только Коутецкий¹⁵⁰ точно решил эту проблему для совместного действия перенапряжения диффузии и реакции вблизи поверхности растущей ртутной капли. Он добавил к дифференциальному уравнению (2. 283) член $(2\xi/3t) \partial c/\partial \xi$, учитывающий рост капли. В результате увеличения поверхности капли слой жидкости у ее поверхности растягивается в тангенциальном направлении и соответственно сжимается в радиальном*. Указанный дополнительный член был уже использован Ильковичем¹⁴⁷ для решения чисто диффузионной проблемы, т. е. для $v = 0$. В § 65 уже дан вывод этого соотношения.

Скорость реакции v вследствие предполагаемого непостоянства c_j должна быть выражена в следующем виде:

$$v = k_j c_j - kc \quad (2. 336)$$

Как прямая, так и обратная реакции принимаются реакциями первого порядка, так как для реакций более высокого порядка математические трудности становятся почти непреодолимыми**. В литературе по полярографии уравнение (2. 336) интерпретируется двумя различными методами.

В случае А вещество S_j образуется из вещества S в результате реакции перехода. *Последующая* стадия является химической реакцией S_j с другими веществами S_k , причем снова образуется вещество S по уравнению $S_j \rightleftharpoons S$. Таким образом, действие тока (катодного) проявляется, вообще говоря, в восстановлении веществ S_k посредством реакций, протекающих на окислительно-восстановительном электроде S/S_j . Примером может служить восстановление H_2O_2 в присутствии окислительно-восстановительной системы Fe^{3+}/Fe^{2+} ; в результате реакции перехода Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , а образовавшийся Fe^{2+} снова окисляется перекисью водорода. Таким образом, H_2O_2 восстанавливается до H_2O .

В случае Б имеется *предшествующая* химическая реакция $S_j \rightleftharpoons S$, в результате которой из S_j образуется вещество S , участ-

* Этот процесс можно сравнить с выдуванием мыльного пузыря.

** Коутецкий и Корыта¹⁷⁷ смогли приближенно решить уравнение для реакции второго порядка.

вующее далее в электрохимической реакции перехода. Примером здесь может служить реакция рекомбинации $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$ слабо диссоциированной кислоты, недиссоциированная молекула которой HA , т. е. S , электрохимически восстанавливается.

Для обоих случаев можно принять одно и то же уравнение скорости $dc/dt = v$ [ур. (2. 336)], следовательно, по Коутецкому¹⁵⁰ должны быть решены следующие дифференциальные уравнения в частных производных

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\xi}{t} \cdot \frac{\partial c}{\partial \xi} + k_j c_j - kc & (2. 337) \\ \frac{\partial c_j}{\partial t} &= D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \xi_j^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\xi}{t} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial \xi_j} - k_j c_j + kc \end{aligned}$$

Для случая A принимают граничные условия

$$\begin{aligned} & t = 0 \quad \xi \geq 0 \quad c = \bar{c} \quad c_j = \bar{c}_j \\ \text{и} & t > 0 \quad \xi = 0 \quad D \cdot \frac{\partial c}{\partial \xi} = -D_j \frac{\partial c_j}{\partial \xi_j} \quad \frac{c}{c_j} = \lambda \end{aligned} \quad (2. 337a)$$

В соответствии с уравнением Нернста λ зависит от потенциала. Одновременно предполагается полная обратимость реакции перехода.

Для случая B граничные условия определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} & t = 0 \quad \xi \geq 0 \quad c = \bar{c} \quad c_j = \bar{c}_j \\ \text{и} & t > 0 \quad \xi = 0 \quad c = 0 \quad dc_j/d\xi_j = 0 \end{aligned} \quad (2. 337b)$$

если измеряется полярографический предельный ток (высота волны).

Дифференциальные уравнения (2. 337) были интегрированы Коутецким¹⁵⁰ в виде показательного ряда по κt , где $\kappa = k_j + k$ при $D = D_j$. В этом решении $c(\xi, t)$ дается в виде функции $c(s, \chi)$, где $s = \xi/\sqrt{120t/7}$, а $\chi = (\kappa t)^\alpha$. Из $(\partial c/\partial \xi)_{\xi=0}$ при использовании закона Фарадея вместе с 1-ым законом Фика получаем зависимость мгновенной плотности тока от времени для случая A

$$i = -\frac{n}{v} F \bar{c} \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \cdot \psi(\kappa t) \quad (2. 338)$$

$$\text{где } \kappa = k_j + k \text{ и } \psi(\kappa t) = e^{-\kappa t} \cdot \sum_0^{\infty} a_i(\kappa t)^i$$

Коэффициенты a_i в уравнении (2. 338) были рассчитаны Коутецким и использованы для определения функции $\psi(\kappa t)$.

Величины этой функции, рассчитанные Коутецким¹⁵⁰, приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Функции из уравнений (2.338) и (2.339), определенные Коутецким¹⁵⁰, Хенке и Хансом¹⁷⁸

$\kappa t = (k_j + k) t$	$\Psi(\kappa t)$ (Коутецкий)	$f(\kappa t)$	$e^{-\kappa t} +$ $+ 2 \sqrt{\kappa t} \cdot f(\kappa t)$	$\lim_{\kappa t \rightarrow \infty} \Psi(\kappa t) =$ $= \sqrt{\frac{3\pi}{7} \kappa t}$
		(Хенке и Ханс)		
0	1	—	—	0
0,05	1,025	—	—	0,259
0,1	1,050	0,289	1,088	0,367
0,2	1,099	0,312	1,098	0,519
0,3	—	0,369	1,145	0,635
0,4	1,192	0,412	1,192	0,734
0,5	—	0,446	1,237	0,820
0,6	1,281	0,473	1,282	0,899
0,8	1,368	0,514	1,369	1,038
1,0	1,451	0,542	1,452	1,160
1,2	1,531	—	—	1,271
1,4	1,609	—	—	1,373
1,5	—	0,581	1,646	1,421
1,6	1,683	—	—	1,468
1,8	1,756	—	—	1,556
2,0	1,826	0,598	1,827	1,641
2,5	1,99	0,600	1,979	1,835
3,0	2,15	0,606	2,149	2,010
3,5	2,30	0,605	2,297	2,171
4,0	2,44	0,604	2,434	2,321
5,0	2,69	0,601	2,694	2,595
6,0	2,93	—	—	2,842
7,0	3,15	—	—	3,084
8,0	3,35	—	—	3,282
9,0	3,54	—	—	3,481
10,0	3,72	0,590	3 7 ^o 2	3,669
20,0	—	0,585	5,233	5,189
∞	—	0,580	—	—

Интегрирование уравнений (2.337) было проведено также Хенке и Хансом¹⁷⁸, которые для мгновенной плотности тока дали следующее выражение в момент времени t (случай А):

$$i = -\frac{n}{v} F \bar{c} \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \cdot [e^{-\kappa t} + 2 \sqrt{\kappa t} \cdot f(\kappa t)] \quad (2.339)$$

$$\text{где } f(\kappa t) = \sqrt{\kappa t} \int_0^1 \frac{\beta e^{-\kappa t \beta^2}}{\sqrt{1 - (1 - \beta^2)^{7/3}}} d\beta$$

Функция $f(\kappa t)$ была рассчитана Хенке и Хансом¹⁷⁸ и также представлена в табл. 5. Одновременно в табл. 5 приведены рассчитанные величины, стоящие в скобке в уравнении (2. 339): $e^{-\kappa t} + 2\sqrt{\kappa t} f(\kappa t)$. По таблице можно установить точное соответствие между этими величинами и значениями функции ψ , так что можно полагать, что решения уравнения (2. 338) Коутецким¹⁵⁰ и уравнения (2. 339) Хенке и Хансом¹⁷⁹ идентичны*.

В случае *B*, т. е. при наличии *предшествующей* химической реакции со скоростью образования вещества S , равной $v = k_j c_j - kc$, Коутецкий¹⁵⁰ аналогичным образом получил выражение для мгновенной плотности тока на поверхности ртути в момент времени t в предположении, что $(k_j + k)t \gg 1$:

$$i = -\frac{n}{v} F(\bar{c}_j + \bar{c}) \cdot \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \cdot \Phi(\chi) \tag{2. 340}$$

где $\chi = \sqrt{\frac{12}{7}} \cdot \frac{k_j}{k} \cdot \sqrt{(k_j + k)t}$

Значения функции $\Phi(\chi)$, которая была рассчитана Коутецким в виде показательного ряда, приведены в табл. 6. Хенке и Ханс¹⁷⁹ также дали выражение для плотности тока в виде довольно сложного интеграла, который может быть рассчитан только численным методом.

ТАБЛИЦА 6

Функции $\Phi(\chi)$ из уравнения (2.340) для замедленной химической реакции в предшествующей стадии (случай *B*) по Коутецкому¹⁵⁰

χ	$\Phi(\chi)$	χ	$\Phi(\chi)$	χ	$\Phi(\chi)$	χ	$\Phi(\chi)$
0,1	0,0828	0,9	0,476	3,0	0,777	9,0	0,919
0,2	0,155	1,0	0,505	3,5	0,808	10	0,927
0,3	0,219	1,2	0,555	4,0	0,827	12	0,939
0,4	0,275	1,4	0,597	4,5	0,844	14	0,946
0,5	0,325	1,6	0,632	5,0	0,858	16	0,953
0,6	0,369	1,8	0,662	6,0	0,880	18	0,958
0,7	0,409	2,0	0,690	7,0	0,890	20	0,963
0,8	0,444	2,5	0,74	8,0	0,995		

В дальнейшем еще следует разобрать интересную связь между уравнениями (2. 338) и (2. 340), соответственно между функциями

* Точное математическое доказательство такой идентичности еще не дано.

$\psi(\kappa t)$ и $\Phi(\chi)$. Для очень малых констант скорости k_j и k величина κt в уравнении (2. 338) становится значительно меньше 1 ($\kappa t \ll \ll 1$), так что функция $\psi(\kappa t)$ в табл. 5 имеет предел $\lim_{\kappa t \rightarrow 0} \psi(\kappa t) = 1$. В этом случае плотность тока i по уравнению (2. 338), соответственно (2. 339), определяется приближенно соотношением

$$i = -\frac{n}{v} F \bar{c} \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \quad (2. 341)$$

для $(k_j + k)t \ll 1$

Уравнение (2. 341) идентично уравнению (2. 223) для случая одной только диффузии к растущей ртутной капле. При этом образование и потребление вещества в результате реакции за время t настолько незначительно, что превращение вещества при протекании тока целиком определяется диффузией вещества S из приэлектродного слоя с концентрацией \bar{c} . Предельный переход в случае B с помощью уравнения (2. 340) невозможен потому, что это соотношение верно только в предположении $(k_j + k)t \gg 1$, которое по своему смыслу обратно предыдущему. Однако точное интегрирование уравнения (2. 337) с условиями (2. 337б) должно дать то же предельное соотношение (2. 341) и для случая B .

При $(k_j + k)t = \kappa t \gg 1$, если константа k_j значительно меньше k ($k_j \ll k$), так что остается справедливым соотношение $\chi \ll 1$ [ур. (2. 340)], оба уравнения (2. 338) и (2. 340) приводят к одной и той же предельной функции. По Хенке и Хансу¹⁷⁸ функция $f(\kappa t)$ принимает предельное значение $\lim_{\kappa t \rightarrow \infty} f(\kappa t) = 0,580 = \sqrt{3\pi/28}$, так что выражение в четвертой колонке табл. 5 переходит в функцию

$$\lim_{\kappa t \rightarrow \infty} \psi(\kappa t) = \sqrt{\frac{3\pi}{7} \kappa t} \quad (2. 342)$$

Последняя функция приведена в пятой колонке табл. 5. По Коутецкому* эта предельная функция так же получается при больших значениях κt , т. е. при $\kappa t \gg 1$, но $\chi \ll 1$.

* По Коутецкому¹⁵⁰ для $\kappa t \gg 1$ дается следующее выражение:

$$\frac{7}{6(\kappa t)^{7/6}} \int_0^{\kappa t} (\kappa t)^{1/6} \psi(\kappa t) d(\kappa t) = 0,812 (\kappa t)^{1/2} + 1,02 (\kappa t)^{-7/6}$$

Из него следует в результате дифференцирования для $\psi(\kappa t)$ при $\kappa t \gg 0$ уравнение (2. 342), так как $0,812 = 0,1 \sqrt{21\pi}$.

Предельное значение функции $\Phi(\chi)$ [для $\chi \ll 1$, но $(k_j + k)t \gg 1$] получает Коутецкий¹⁵⁰ путем разложения в ряд функции

$$\Phi(\chi) = (\sqrt{\pi}/2) \sum_1^{\infty} \gamma_i \chi^i \quad \text{при } \gamma_1 = 1$$

$$\lim_{\chi \rightarrow 0} \Phi(\chi) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \chi \quad \text{при } kt \gg 1 \quad (2.343)$$

Используя для случая *A* уравнения (2.338) и (2.342), а для случая *B* уравнения (2.340) и (2.343), получаем при $k_j \ll k$, т. е. при $\bar{c} \ll \bar{c}_j$, для плотности тока *i* на растущей ртутной капле следующее выражение:

$$i = -\frac{n}{v} F \bar{c} \sqrt{Dk} =$$

$$= -\frac{n}{v} F \sqrt{Dc v_0} \quad (2.344)$$

где $v_0 = \bar{c}$ — скорость обмена реакции при равновесии.

Уравнение (2.344) идентично уравнению (2.257) для предельной плотности тока реакции на электроде с постоянной площадью поверхности для реакции первого порядка. Такая идентичность может быть объяснена следующим образом. При постоянной поверхности (в соответствии с § 73) в течение определенного времени, если $kt \gg 1$, устанавливается стационарное распределение концентраций, при котором плотность тока становится предельной плотностью тока реакции. При расширяющейся поверхности ртутной капли слой жидкости у поверхности постоянно растягивается в тангенциальном направлении и стягивается в радиальном. Это радиальное стягивание мешает установлению постоянного распределения концентраций (а именно, увеличивает градиент концентрации), а тем самым и плотности тока. Через большой промежуток времени относительное изменение поверхности становится настолько малым, что его влиянием можно пренебречь. Плотность тока в течение времени уменьшается и становится близкой к стационарной плотности тока реакции i_p , как это видно из уравнения (2.344).

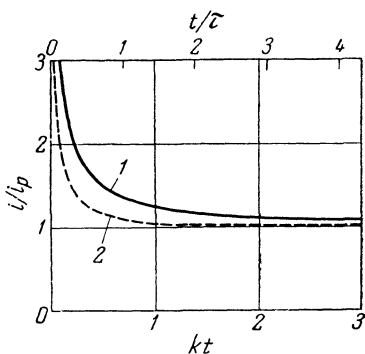


Рис. 99. Зависимость плотности тока *i* от времени на растущей ртутной капле (1) [по ур. (2.338) и (2.339)] и на электроде с постоянной нерастущей поверхностью (2) [по ур. (2.332)] (за единицы измерения предельная плотность тока реакции i_p , константа скорости гомогенной реакции первого порядка k и константа времени замедленной реакции первого порядка τ).

На рис. 99 представлена зависимость плотности тока i/i_p на растущей ртутной капле от времени по уравнению (2. 338), соответственно (2. 339). Из рисунка видно, что уже через несколько единиц времени ($\tau = 1/k$) почти полностью устанавливается стационарная плотность тока реакции. Для сравнения пунктиром дана кривая (2), которая показывает зависимость плотности тока от времени для электрода с постоянной поверхностью.

б) Мгновенная сила тока

Величина поверхности ртутной капли q определяется в соответствии с § 65 [ур. (2. 217)] из скорости вытекания m (г/сек) и плотности ртути ρ_{Hg}

$$q = (6\pi^{1/2} \cdot v)^{2/3} \cdot t^{2/3} = \left(\frac{36\pi}{\rho_{\text{Hg}}^2} \right)^{1/3} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \quad (2. 345)$$

Умножением площади поверхности капли на плотность тока i , взятой из уравнения (2. 338), получается значение мгновенной силы тока I на ртутной капле при последующей замедленной химической реакции (случай А)

$$I = -7,08 \cdot 10^4 \frac{n}{v} \bar{c} D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot \psi(\kappa t) = I_d \cdot \psi(\kappa t) \quad (2. 346)$$

$$\text{где } 7,08 \cdot 10^4 = \frac{F \sqrt{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt[3]{36}}{\pi^{1/6} \cdot 13,534^{2/3}}$$

Уравнение (2. 346) содержит функцию $\psi(\kappa t)$ по Коутецкому [ур. (2. 338)] или по Хенке и Хансу [ур. (2. 339)]. Оно представляет собой уравнение Ильковича (2. 225), умноженное на функцию $\psi(\kappa t)$, в которой учитывается скорость химической реакции. Таким образом, $I = I_d \psi(\kappa t)$. Для предшествующей замедленной стадии (случай Б) уравнение (2. 346) также справедливо при $\chi \ll \ll 1$ [ур. (2. 340)], независимо от величины κt . Для больших значений χ , например $\chi > 1$, мгновенная сила тока для предшествующей замедленной реакции (случай Б) дается следующим соотношением *

$$I = -7,08 \cdot 10^4 \cdot \frac{n}{v} \cdot (\bar{c}_j + \bar{c}) D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot \Phi(\chi) = I_d \cdot \Phi(\chi) \quad (2. 347)$$

$$\text{где } \chi = \sqrt{\frac{12}{7}} \cdot \frac{k_j}{k} \cdot \sqrt{(k_j + k) t} = \sqrt{\frac{12}{7}} \cdot K \sqrt{k(1+K) t}$$

которое получается из уравнений (2. 340) и (2. 345). Таким образом, $I = I_d \Phi(\chi)$, причем диффузионный ток относится к сумме $(\bar{c}_j + \bar{c})$.

* $k_j/k = \bar{c}/\bar{c}_j = K$ — константа равновесия $S_j \rightleftharpoons S$.

За время жизни капли ϑ сила тока I и в этом случае растет от $I = 0$ до I_{ϑ} по уравнению (2. 346). На рис. 100 показана зависимость I/I_{ϑ} от времени t/ϑ для различных значений $k\vartheta$. Для $k\vartheta \ll \ll 1$ зависимость принимает форму $I/I_{\vartheta} = (t/\vartheta)^{1/2}$ чистой диф-

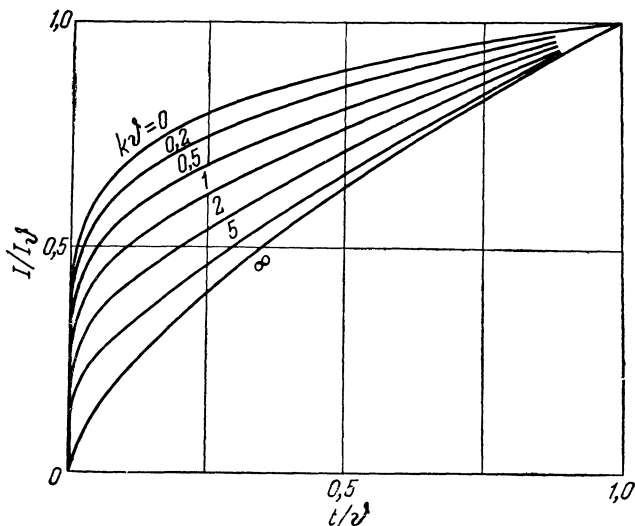


Рис. 100. Зависимость [по ур. (2. 346)] силы тока I от времени t (за единицы измерения приняты конечная сила тока I_{ϑ} и время жизни капли ϑ) для различных величин $k\vartheta$ (числа на кривых) при торможении гомогенной реакции первого порядка.

фузии, а для $k\vartheta \gg 1$ форму $I/I_{\vartheta} = (t/\vartheta)^{2/3}$, т. е. значение стационарного тока реакции. Переход от одного типа кривой к другому находится в сравнительно узкой области $k\vartheta \approx 1$.

Временная зависимость силы тока за время роста капли ϑ по уравнению (2. 346) показана в другом виде на рис. 101.

За единицу тока принято не конечное значение силы тока I_{ϑ} при константе скорости k , а конечное значение силы тока $I_{д, \vartheta}$ при наличии одной только диффузии, т. е. при $k = 0$. Из рис. 101 видно, как сильно растет сила тока при увеличении константы скорости реакции k . При $k = \infty$ должен протекать ток, для которого уже не выполняются условия перенапряжения реакции. Диффузия вещества S имеет второстепенное значение по сравнению с диффузией вещества S_2 , с которым вещество S находится в равновесии ($k = \infty$). Таким образом, возникает ток диффузии по уравнению Ильковича, впрочем значительно больший по величине

($c \ll c_j$). В этой области при больших k уравнение (2.347) справедливо также для химической реакции, замедленной в последующей стадии (случай А).

в) Средняя сила тока

Средняя сила тока \bar{I} определяется как мгновенная сила тока I , усредненная по времени жизни капли ϑ . Как и для диффузионных полярографических токов, \bar{I} получается по уравнению (2.226)

$$\bar{I} = \frac{1}{\vartheta} \int_0^{\vartheta} I dt$$

По Коутецкому¹⁵⁰ средняя сила тока для *последующей* (случай А) и *предшествующей* стадии (случай Б) при $\chi \ll 1$ описывается следующим уравнением:

$$\bar{I} = -6,07 \cdot 10^4 \cdot \frac{n}{v} \cdot \bar{c} D^{1/2} \cdot m^{2/5} \times \\ \times \vartheta^{1/5} \cdot \psi(k\vartheta) = \bar{I}_d \cdot \bar{\psi}(k\vartheta) \quad (2.348)$$

Рис. 101. Зависимость [по ур. (2.346)] силы тока I от времени t (за единицы измерения приняты конечная сила тока диффузии I_d , ϑ при $k=0$ и время жизни капли ϑ) для различных значений $k\vartheta$ (числа на кривых) при замедленной гомогенной реакции первого порядка.

Это уравнение отличается от уравнения Ильковича (2.227) только множителем $\bar{\psi}(k\vartheta)$, в который входит константа скорости реакции k . Функция $\bar{\psi}(k\vartheta)$, по Коутецкому, определяется через

$$\bar{\psi}(k\vartheta) = \frac{7}{6} (k\vartheta)^{-7/5} \int_0^{k\vartheta} (kt)^{1/5} \cdot \psi(kt) d(kt) \quad (2.349)$$

Уравнение (2.349) получается из уравнения (2.226). Значения этой функции, полученные Коутецким*, а также Хенке и Хансом** численным методом, представлены в табл. 7.

* См. примечание к табл. 2.

** Функция $f(y_+)$, использованная и рассчитанная Хенке и Хансом¹⁷⁸, идентична функции $\bar{\psi}(k\vartheta)$ Коутецкого, если справедливо равенство $\psi(kt)$ (по Коутецкому) $= e^{-kt} + 2\sqrt{kt} \cdot f(y)$ (по Хенке и Хансу), однако точное математическое доказательство этого равенства отсутствует.

ТАБЛИЦА

Значения функции $\bar{\psi}(k\theta)$ в уравнении (2.348),
вычисленные Коутецким и Хенке и Хансом¹⁷⁸

$k\theta$	$\bar{\psi}(k\theta)$ (Коутецкий)	$f(y_T) = \bar{\psi}(k\theta)$ (Хенке и Ханс)	$k\theta$	$\bar{\psi}(k\theta)$ (Коутецкий)	$f(y_T) = \bar{\psi}(k\theta)$ (Хенке и Ханс)
0	1	—	2,68	—	1,61
0,05	1,013	—	3,0	1,66	—
0,1	1,027	1,01	3,4	—	1,74
0,2	1,054	1,04	3,5	1,75	—
0,4	1,104	—	4,0	1,84	1,85
0,42	—	1,11	4,8	—	1,98
0,58	—	1,15	5,0	2,01	—
0,6	1,154	—	5,76	—	2,13
0,74	—	1,19	6,0	2,17	—
0,8	1,204	—	6,4	—	2,22
1,0	1,250	1,25	7,0	2,31	2,31
1,2	1,297	—	8,0	2,45	2,45
1,4	1,342	—	9,0	2,57	2,58
1,48	—	1,36	10,0	2,69	2,70
1,6	1,386	—	12,0	—	2,92
1,8	1,428	—	14,0	—	3,15
2,0	1,47	—	15,0	—	3,25
2,2	—	1,51	20,0	—	3,71
2,5	1,56	—			

За исключением небольших расхождений, очевидно связанных с неточностями расчета, величины, полученные в обеих работах, очень близки.

Для больших значений $k\theta > 10$ Коутецкий дает в качестве предельной функции $\bar{\psi}(k\theta)$ следующее соотношение*:

$$\bar{\psi}(k\theta) = 0,812 (k\theta)^{1/2} + 1,92 (k\theta)^{-7/6} \quad (2. 350)$$

При малых $k\theta$ функция $\bar{\psi}(k\theta)$ стремится к 1, так что становится справедливым уравнение Ильковича (2. 227), отнесенное к концентрации \bar{c} . На рис. 102 показана зависимость средней силы тока \bar{I} по отношению к \bar{I}_d от $k\theta$ по уравнениям (2. 248), (2. 349) и табл. 7. Изображенная на рисунке зависимость является функцией $\bar{\psi}(k\theta)$ по Коутецкому.

Для случая *B* с предшествующей замедленной химической реакцией при $(k_1 + k)t \gg 1$, используя уравнение (2. 226),

* Первый член уравнения (2. 350) получают из уравнения (2. 226) после подстановки предельной функции (2. 342). Так как во всей области интегрирования от 0 до $k\theta$ приближение (2. 342) неверно для малых κt , для больших значений κt появляется и второй член в уравнении (2. 350). Множитель $0,812 = 0,1\sqrt{21\pi}$.

из уравнения (2. 347) получаем, согласно Коутецкому¹⁵⁰, следующее соотношение:

$$\bar{I} = \bar{I}_d \cdot \bar{\Phi}(\chi) = -6,07 \cdot 10^4 \frac{n}{v} \cdot (\bar{c}_j + \bar{c}) \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \vartheta^{1/6} \cdot \bar{\Phi}(\chi) \quad (2. 351)$$

$$\text{где } \chi = \sqrt{\frac{12}{7}} \cdot \frac{k_j}{k} \cdot \sqrt{(k_j + k) \vartheta}; \quad (k_j + k) \vartheta \gg 1$$

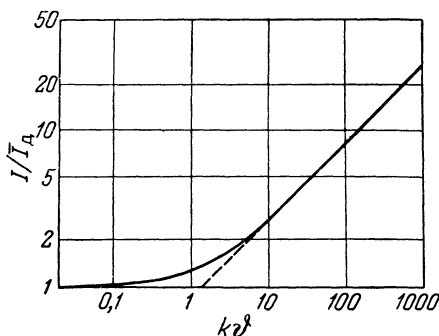


Рис. 102. Зависимость средней силы тока \bar{I} (за единицу принята \bar{I}_d для диффузии при $k=0$) от величины $k\vartheta$ гомогенной реакции первого порядка.

Новая функция $\bar{\Phi}(\chi)$ выводится из функции $\Phi(\chi)$ (см. табл. 6)

$$\bar{\Phi}(\chi) = \frac{7}{3} \chi^{-7/3} \int_0^\chi \Phi(\chi) \chi^{4/3} d\chi \quad (2. 352)$$

Для малых значений χ функция $\bar{\Phi}(\chi)$ имеет предельное значение:

$$\lim_{\chi \rightarrow 0} \bar{\Phi}(\chi) = \frac{7}{20} \sqrt{\pi} \chi = 0,622 = \frac{1}{1,61} \quad (2. 353)$$

Важно отметить, что функция $\bar{\Phi}(\chi)$ может быть хорошо аппроксимирована во всей области ее значений следующей функцией*

$$\bar{\Phi}(\chi) \approx \frac{\chi}{1,6 + \chi} \quad (2. 354)$$

С помощью уравнения (2. 354) можно получить важное соотношение для практического определения константы скорости k . Для токов реакции \bar{I} , значительно меньших, чем диффузионный ток \bar{I}_d , можно считать в соответствии с уравнением (2. 354), что $\chi \ll 1$. Так как в области, где справедливо уравнение (2. 351), $(k_j + k) \vartheta \gg 1$, константа равновесия $k_j/k = \bar{c}/\bar{c}_j = K \ll 1$. Следовательно, $k_j \ll k$ и $\bar{c} \ll \bar{c}_j$, так что можно полагать, что $\chi = \sqrt{12/7} K \sqrt{k\vartheta}$. Отсюда средний ток реакции для *предшествующей* замедленной реакции равен**

$$\bar{I} = \bar{I}_d \frac{0,812 K \sqrt{k\vartheta}}{1 + 0,812 K \sqrt{k\vartheta}} \quad (2. 355)$$

* Коутецкий¹⁵⁰ предложил выражение $\bar{\Phi}(\chi) = \chi/(1,5 + \chi)$. Для малых χ это приближение недостаточно.

** Коутецкий¹⁵⁰ дает в качестве множителя величину 0,87, Брдичка¹⁸¹ предлагает уточненное значение 0,812.

$$\text{где } \bar{I}_d = -6,07 \cdot \frac{n}{\nu} \cdot (\bar{c}_j + \bar{c}) \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \theta^{1/6}$$

$$\text{и } 0,812 = \sqrt{21\pi}/10$$

Коутецкий¹⁸⁰ интегрировал также дифференциальное уравнение (2. 337) с граничным условием (2. 337б) для предшествующей замедленной реакции *при различных коэффициентах диффузии* $D_j \neq D$. Вместо коэффициента диффузии D в уравнение (2. 355) подставляется видоизмененный коэффициент диффузии D^* :

$$D^* = D \frac{1 + K D_j / D}{1 + K} \quad (2. 355a)$$

Множители $0,812 K \sqrt{k\theta}$ в уравнении (2. 355) должны быть дополнены поправочным коэффициентом M

$$M = \frac{D/D_j + K}{1 + K} \sqrt{\frac{D}{D_j}} \quad (2. 355b)$$

После этого уравнение (2. 355) переходит в более удобную для практического использования форму

$$\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d - \bar{I}} = 0,812 K \sqrt{k\theta} \cdot M \quad (2. 356)$$

в) Ток реакции второго порядка

В предыдущих разделах рассматривались реакции только первого порядка, поскольку для реакций других порядков ($p \neq 1$) до сих пор еще не разработана законченная теория, так как для этого требуется решить нелинейное дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \frac{2\xi}{3t} \frac{\partial c}{\partial \xi} + v_0 - kc^p \quad (2. 357)$$

Коутецкий и Корыта¹⁷⁷ методом численного интегрирования дали решение нелинейного дифференциального уравнения в частных производных для реакции диспропорционирования, замедленной в последующей стадии, с равновесием, сильно сдвинутым в сторону продуктов реакции.

д) Форма полярографической кривой при замедленной химической реакции

До сих пор рассматривался только предельный полярографический ток $i_{гр}$ или $I_{гр}$, который возникает, если непосредственно у поверхности капли при $t > 0$ концентрация $c = c(0, t) = 0$, т. е. в случае выполнения граничного условия (2. 337б). При

$c = c(0, t) > 0$ через электрод протекает меньший мгновенный и средний ток, которому, как и в случае замедленной диффузии, соответствует определенный электродный потенциал. Так как реакция перехода предполагается полностью обратимой, как и при чисто диффузионном торможении, здесь остается справедливым уравнение Нернста, в которое входят концентрации, взятые непосредственно у поверхности электрода.

Вместо уравнения (2. 230) при торможении реакции для потребляемого вещества S с концентрацией c у поверхности нужно написать дополненное уравнение. Если в дифференциальное уравнение (2. 337) с измененными граничными условиями

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad \xi \geq 0 & \quad c = \bar{c} \\ t > 0 & \quad \xi = 0 & \quad c = c \end{aligned} \quad (2. 358)$$

подставить новую переменную $u(\xi, t) = c(\xi, t) - c$, то получим уравнение (2. 337) с граничными условиями (2. 337а, б). В нем c заменено на u , а \bar{c} на $\bar{u} = \bar{c} - c$. Все решения этого дифференциального уравнения можно использовать для решения разбираемой проблемы, если заменить в них \bar{c} на $\bar{u} = \bar{c} - c$. Тогда уравнение (2. 338) для плотности тока i на поверхности ртутной капли перейдет в уравнение

$$i = \frac{n}{v} \cdot F \cdot (\bar{c} - c) \cdot \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \cdot \psi(kt) \quad (2. 359)$$

Соотношение концентраций, которое определяет потенциал, дается следующим выражением:

$$\frac{c}{\bar{c}} = 1 - \frac{i}{i_{\text{гр}}} = 1 - \frac{I}{I_{\text{гр}}} = 1 - \frac{\bar{I}}{\bar{I}_{\text{гр}}} \quad (2. 360)$$

Для концентрации c_n образующегося вещества, которое не должно участвовать в замедленной реакции, справедливо уравнение (2. 230) для чистой диффузии.

Поэтому все результаты, описанные в § 65б, справедливы также для замедленных химических реакций, если вместо коэффициентов диффузии в них подставить видоизмененную величину

$$D^* = D [\psi(kt)]^2$$

соответственно

$$D^* = D [\psi(k\theta)]^2$$

При этом S является веществом, которое образуется в результате химической реакции и потребляется при электрохимической, или наоборот, возникает электрохимическим путем и потребляется при протекании химической реакции.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

§ 75. Определение понятия

Для электродов металл/ион металла наряду с перенапряжениями перехода, диффузии и реакции может иметь место еще и перенапряжение кристаллизации, причиной которого является *замедленность вхождения ад-атома в упорядоченную кристаллическую решетку твердого металлического электрода или выхода из нее*.

Понятие «перенапряжение кристаллизации» было введено Фишером¹⁶⁵ и Лоренцом¹⁶⁶, а удачный термин «ад-атом» предложен Лоренцом^{45, 182}. Ад-атомы *, которые находятся на поверхности металла в состоянии металлической связи, это ионы металла, первоначально выделяющиеся на поверхности при катодном протекании реакции перехода. При протекании анодного процесса состояние ад-атома соответствует последнему состоянию иона металла, из которого он в результате реакции перехода попадает в раствор сольватированным в той или иной степени. Ад-атом — это восстановленное в результате реакции перехода вещество S_M с поверхностной концентрацией c_M (или активностью a_M).

Эти оба понятия были введены на основании представлений Брандеса⁶¹ и Эрдей-Груза и Фольмера^{10, 183}, которые с позиций теории кристаллизации Странского — Косселя рассматривали торможение кристаллизации как существенную причину перенапряжения на электродах металл/ион металла.

Перенапряжение кристаллизации проявляется в чистом виде только тогда, когда все другие процессы, кроме кристаллизации, а именно реакция перехода, диффузия и химические реакции в электролите при протекании тока находятся в термодинамическом равновесии **. Перенапряжение кристаллизации можно вычислять по уравнению Нернста (1. 31) с активностями ад-атома при равновесии \bar{a}_M и при протекании тока $a_M(i)$. Перенапряжение кристаллизации η_K , согласно общему определению перенапряжения, равно разности потенциалов ***

$$\eta_K = \varepsilon - \varepsilon_0 = - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_M(i)}{\bar{a}_M} \quad (2. 361)$$

Перенапряжение кристаллизации как часть общего перенапряжения рассматривается в § 79.

* Приставка «ад» указывает на то, что состояние этих атомов металла подобно адсорбированному.

** Возникающее при протекании тока отклонение от равновесия должно быть исчезающе малым с тем, чтобы его влияние экспериментально не улавливалось.

*** $v_M = -1$ для ад-атома и z равно валентности иона металла ($z = n$).

§ 76. Основы теории перенапряжения кристаллизации

а) Теория роста кристаллов Косселя — Странского

Теория перенапряжения кристаллизации прежде всего должна основываться на закономерностях роста и растворения кристаллов. При анодном растворении и катодном осаждении металла ионы металла переходят из металла в электролит или обратно.

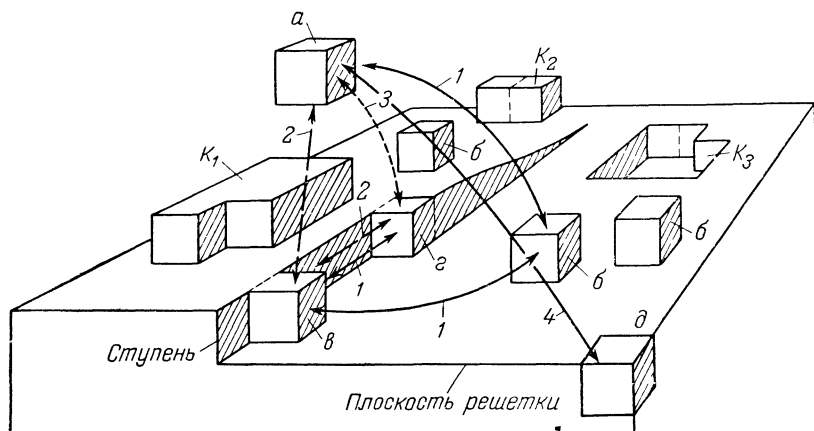


Рис. 103. Схематическое изображение процесса кристаллизации по теории Косселя и Странского. Различные положения атомов:

а — другая фаза (газ, расплав, электролит); б — на плоскости решетки [ад-атом (ион)]; в — положение в ступени; г — место роста; д — верхний заполненный атомный слой; K_1, K_2, K_3 — поверхностные зародыши; 1—4 — пути кристаллизации.

При испарении или конденсации металла из паровой фазы атомы металла переходят из одной фазы в другую. Однако как раз этот переход (в электрохимии это реакция перехода) в данном случае нужно считать беспрепятственным, так что скорость процесса определяется вхождением ионов металла в кристаллическую решетку или выходом из нее.

По теории Косселя¹² и Странского¹¹, на поверхности кристалла имеется три различных положения атомов или ионов. Схематически это показано на рис. 103. Состояние а на рис. 103 соответствует нахождению атома (иона) вне твердой фазы (металлической фазы). В положении б находится атом (ион) на плоскости решетки в виде ад-атома (ад-иона), в положении в — на кристаллической ступени и г — в полукристаллическом положении, которое называется также местом роста кристалла. Только в местах роста атом (ион) по настоящему включается в кристаллическую решетку. Для места роста существенно, чтобы при единич-

ном вхождении и выходе атома оно сохранялось как место роста (*стадия, которая может повторяться*).

Кристаллизация может осуществляться разными путями, которые отличаются скоростью. Путь 1 проходит через все промежуточные состояния $a = b = c = z$ (показан сплошными линиями), путь 2 — через $a = c = z$ (длинные штрихи) и путь 3 — непосредственно $a = z$ (короткие штрихи). Какой из этих путей станет предпочтительным, зависит от энергии активации отдельных стадий и от частоты осуществления этих состояний.

Плоскость решетки, свободная от дефектов, разрушается или воспроизводится целиком, причем в конце этого процесса места роста исчезают. После этого должен образоваться новый *двухмерный зародыш* (поверхностный зародыш), на котором снова происходит разрушение или создание следующей плоскости решетки через места роста. Поверхностные зародыши K_1 и K_2 (рис. 103) предназначены для построения, а K_3 — для разрушения плоскости решетки. Зародыш продолжает расти, если он имеет определенные размеры, зависящие от ряда условий*.

Плоскости решетки, полностью свободные от дефектов, чрезвычайно редки и могут возникать только на очень малых кристаллических плоскостях. Определенные дефекты, которые в реальных кристаллах заметны как дислокации, согласно Бартону, Кабреру и Франку¹⁸⁴, вызывают постоянный дальнейший рост или разрушение плоскостей решетки в виде *винтовых дислокаций* без образования новых поверхностных зародышей. В присутствии винтовой дислокации ступень (положение c) постоянно содержит места роста (полукристаллическое положение).

б) Кристаллизация без образования зародышей

Замедленная поверхностная диффузия. Вначале необходимо рассмотреть наряду с замедленным переходом ад-атомов только поверхностную диффузию ад-атомов как замедленную стадию. Выход ад-атомов из полукристаллических положений (z) или из ступеней (c) или вхождение в эти положения или ступени по сравнению с диффузией должны происходить быстро.

Линейная диффузия вблизи ступеней роста. Процесс $c \leftrightarrow z$ (см. рис. 103) и при прохождении тока будет считаться равновесным. Поэтому концентрация ад-атомов непосредственно у ступени вдоль всей ее длины равна равновесной концентрации $\bar{c}_{ад} = \bar{c}$

* Перенасыщение, недонасыщение, перенапряжение (анодное, катодное), температура и т. д. Продолжение роста означает, что зародыш растет статистически. В узком понимании теории роста кристаллов Косселя — Странского зародышами называют только такие образования, которые продолжают свой рост.

(при $\eta = 0$), так как выход из ступени и входение в ступень также необходимо считать незамедленными.

На большем удалении от ступени, которую здесь нужно рассматривать как линейную, устанавливается такая концентрация ад-атомов, которая уравнением (2. 361) связана с заданным перенапряжением η

$$c_{\infty} = \bar{c} \cdot e^{-\frac{zF}{RT} \eta} \quad (2. 362)$$

Диффузионный путь к месту роста или от него настолько длинен, что диффузией от этого участка поверхности можно пренебречь.

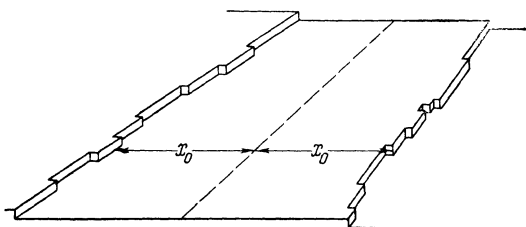


Рис. 104. Поверхностная диффузия между параллельными ступенями роста с расстоянием между ними $2x_0$.

Поэтому в стационарном состоянии ток через места роста не протекает. c_{∞} — это «равновесная» концентрация ад-атомов, соответствующая потенциалу $\epsilon = \epsilon_0 + \eta$. Однако между ступенью роста и удаленным участком поверхности устанавливается градиент концентрации. Концентрация ад-атомов уменьшается от $c = \bar{c}$ до $c = c_{\infty}$ при переходе от расстояния от ступени $x = 0$ до $x = \infty$. В общем случае на некотором расстоянии находится другая ступень роста. Для простоты нужно принять, что на расстоянии друг от друга $2x_0$ находятся параллельные ступени роста, как это и показано на рис. 104. От этих ступеней роста диффундируют ад-атомы, причем они анодно переходят в раствор по реакции перехода $b \rightarrow a$ (рис. 103) с полной сольватацией. При осаждении происходит обогащение ($c > \bar{c}$, $c_{\infty} > \bar{c}$) ад-атомами, которые диффундируют к ступеням роста.

Лоренц¹⁶⁶ перенес эту диффузионную проблему, которая уже была решена Бартоном, Кабрерой и Франком^{184, 185} для кристаллизации из паровой фазы, на электрохимические соотношения. Если через $c(x) = \bar{c}$ обозначить локальную концентрацию ад-ато-

мов, то локальная плотность тока $i_{л}$, согласно уравнению (2. 505), будет равна

$$i_{л} = i_0 \left[\frac{c}{\bar{c}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] = \frac{i_+ (\eta)}{\bar{c}} c - i_- (\eta) \quad (2. 363)$$

где i_0 — плотность тока обмена.

Применяя II-ой закон Фика [ср. ур. (2. 179) и (2. 247)], можно подставить

$$\frac{i_{л}}{zF} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2. 364)$$

где D — коэффициент поверхностной диффузии. Подстановка уравнения (2. 363) в уравнение (2. 364) приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{i_+ (\eta)}{zF D \bar{c}} c + \frac{i_- (\eta)}{zF D} = 0 \quad (2. 365)$$

$$\text{где } i_+ (\eta) = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} \quad (2. 365a)$$

$$i_- (\eta) = i_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \quad (2. 365b)$$

Это дифференциальное уравнение нужно решать с граничными условиями

$$\begin{aligned} c(0) &= \bar{c} \\ c(2x_0) &= \bar{c} \end{aligned} \quad (2. 365в)$$

так как концентрация ад-атомов на ступенях роста $x = 0$ и $x = 2x_0$ должна быть равна \bar{c} . Общее решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$c(x) = c_{\infty} + A e^{x/\lambda_0} + B e^{-x/\lambda_0} \quad (2. 366)$$

причем концентрация $c_{\infty} = \bar{c} \cdot e^{-\frac{zF}{RT} \eta}$, как это уже приводилось в уравнении (2. 362), а глубина проникновения поверхностной диффузии

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{zF D \bar{c}}{i_+ (\eta)}} = \sqrt{\frac{zF D \bar{c}}{i_0}} \cdot e^{-\frac{\alpha z F}{2RT} \eta} \quad (2. 367)$$

сильно зависит от перенапряжения, так как время пребывания на поверхности ад-атомов, образующихся в местах роста, очень сокращается при сдвиге перенапряжения к положительным значениям.

Из граничных условий вытекают значения A и B в уравнении (2. 366), так что для распределения концентраций ад-атомов между ступенями роста окончательно получим*:

$$\frac{c(x)}{\bar{c}} = e^{-\frac{zF}{RT}\eta} + \left[1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta}\right] \cdot e^{-x/\lambda_0} \frac{1 + e^{-\frac{2(x_0-x)}{\lambda_0}}}{1 + e^{-\frac{2x_0}{\lambda_0}}} \quad (2. 363)$$

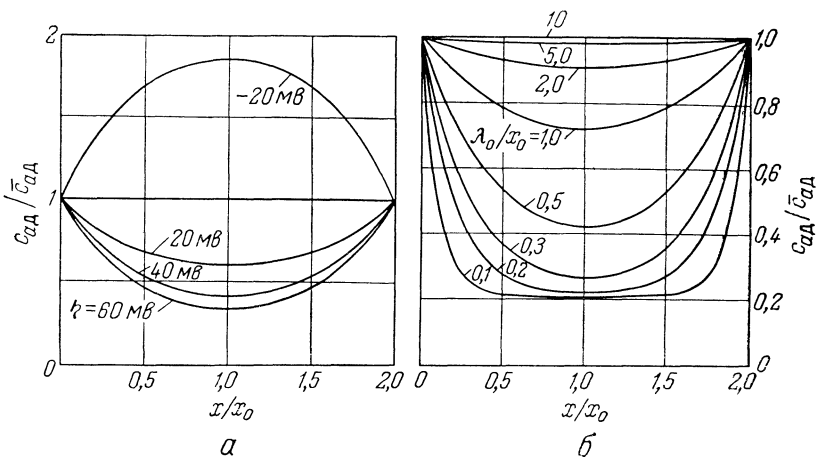


Рис. 105. Распределение концентраций ад-атомов [по ур. (2. 368)] между двумя параллельными ступенями роста, отстоящими друг от друга на расстоянии $2x_0$:

a — при различных перенапряжениях (числа на кривых) η для $\lambda_0/x_0 = 0,5$, b — при различных глубинах проникновения λ_0 (числа на кривых) поверхностной диффузии для $\eta = 40$ мВ (выход из мест роста и вход не заторможены).

На рис. 105 показано это распределение концентрации ад-атомов при различных катодных и анодных перенапряжениях и различных отношениях λ_0/x_0 . При $\lambda_0/x_0 \gg 1$ (например, $\lambda_0/x_0 = 10$) практически имеется только перенапряжение перехода, так как здесь замедленность поверхностной диффузии не проявляется совершенно, и концентрация ад-атомов остается почти постоянной ($c = \bar{c}$), несмотря на перенапряжение и прохождение тока. Если

* Уравнение (2. 368) идентично уравнению (10) у Лоренца¹⁸⁶, в чем можно убедиться путем введения сокращенных обозначений и некоторых преобразований. Часть уравнения (3) у Дамяновича и Бокриса¹⁸⁸, не зависящая от времени, также идентична уравнению (2. 368) и отличается от уравнения (10) у Лоренца только обозначениями. Для $e^{-x_0/\lambda_0} [1 + e^{-2(x_0-x)/\lambda_0}] / (1 + e^{-2x_0/\lambda_0})$ в уравнении (2. 368) можно использовать также математически идентичный способ написания $\text{ch} [(x_0 - x)/\lambda_0] / \text{ch} (x_0/\lambda_0)$.

$\lambda_0 x_0 \ll 1$ (например, $\lambda_0/x_0 = 0,1$), то в соответствии с уравнением (2. 361) возникает практически только перенапряжение кристаллизации.

Согласно Бартону, Кабрере и Франку^{184, 185}, параллельные ступени роста возникают всегда на одном и том же расстоянии $(2x_0)^*$ при спиральном росте через винтовые дислокации. Этот тип роста для реальных кристаллов, вероятно, осуществляется довольно часто. При других условиях роста или растворения ступени роста будут статистически распределены по поверхности, так что можно указать только среднее расстояние $2x_0$.

Однако при известных условиях статистически колеблющееся расстояние между ступенями роста всегда значительно превышает глубину проникновения поверхностной диффузии $\lambda_0 (\ll x_0)$. Диффузионные процессы при этом сильно упрощаются, так как расстояние x_0 уже не входит в вычисления. В этом случае в уравнение (2. 368) нужно подставить $x_0 \rightarrow \infty$ и для концентрации ад-атомов вблизи ступени роста получается

$$\frac{c(x)}{c} = e^{-\frac{zF}{RT}\eta} + \left[1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta}\right] \cdot e^{-x/\lambda_0} \quad (2. 369)$$

$$\text{где } \lambda_0 = \sqrt{zFD\bar{c}/i_0} \cdot e^{-\alpha zF/2RT}$$

(для $x_0 \rightarrow \infty$)

Среднюю плотность тока i между двумя параллельными ступенями роста на расстоянии друг от друга $2x_0$ (на 1 см длины) найдем из градиента концентрации $(\partial c/\partial x)_{x=0}$ непосредственно на ступени, используя 1-й закон Фика и закон Фарадея

$$i = -\frac{zFD}{x_0} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (2. 370)$$

Величина $(\partial c/\partial x)_{x=0}$ получается дифференцированием уравнения (2. 368). Для средней плотности тока i после подстановки найденной величины в уравнение (2. 370) имеем

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha zF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta} \right] \frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \frac{1 - e^{-2x_0/\lambda_0}}{1 + e^{-2x_0/\lambda_0}} \quad (2. 371)$$

$$\text{где } \lambda_0 = \sqrt{zFD\bar{c}/i_0} \cdot e^{-\alpha zF\eta/2RT}$$

* Расстояние сильно зависит от перенапряжения.

Уравнение (2. 371)* идентично уравнениям, полученным Лоренцом⁴⁵, Вермилья¹⁸⁷, Флейшманом и Фёрском¹⁸⁸ и Дамяновичем и Бокрисом¹⁸⁶ **.

Здесь также можно выделить два предельных случая $\lambda_0/x_0 \gg 1$ и $\lambda_0/x_0 \ll 1$, как на рис. 105, б. Для $\lambda_0/x_0 \gg 1$ и $e^{-2x_0/\lambda_0} \approx 1 - 2x_0/\lambda_0$ из уравнения (2. 371) приближенно получается

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 372)$$

т. е. уравнение (2. 41) для чистого перенапряжения перехода. Другой предельный случай $\lambda_0/x_0 \ll 1$ приводит к уравнению

$$\begin{aligned} i &= \frac{\lambda_0}{x_0} i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] = \\ &= \frac{1}{x_0} \sqrt{z F D c_{i_0}} \cdot \left[e^{+\frac{(\alpha/2) z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha/2) z F}{RT} \eta} \right] \end{aligned} \quad (2. 373)$$

которое было получено Флейшманом и Фёрском¹⁸⁸. Здесь учтено только перенапряжение кристаллизации, которое в рассматриваемом частном случае подчиняется такой же зависимости плотности тока — напряжению, как и при перенапряжении перехода. Однако *кажущийся коэффициент перехода* α^* здесь имеет величину $\alpha^* = \alpha/2$, т. е. $0 < \alpha^* < 0,5$.

Уравнение (2. 372) справедливо и тогда, когда ступени роста распределены на поверхности статистически со средним расстоянием $2x_0 \gg \lambda_0$. В этом случае $1/x_0$ в уравнении (2. 373) нужно заменить общей длиной ступеней роста на 1 см^2 в виде $1/x_0 = 2L$, так что в общем виде справедливо

$$i = 2L \sqrt{z F D c_{i_0}} \cdot \left[e^{+\frac{(\alpha/2) z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha/2) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 374)$$

Коэффициент 2 в уравнении (2. 374) нужен тогда, когда ад-атомы выходят незамедленно по обеим сторонам ступени роста; для вхождения их это безразлично.

* Последняя дробь в уравнении (2. 371) идентична дроби

$$\frac{[1 - e^{-2x_0/\lambda_0}]/[1 + e^{-2x_0/\lambda_0}] - \text{sh}(x_0/\lambda_0)/\text{ch}(x_0/\lambda_0)}$$

** После подстановки одинаковых обозначений уравнение (12) у Лоренца⁴⁵, уравнение (19) у Вермилья¹⁸⁷, независимая от времени часть уравнения (14) у Флейшмана и Фёрска¹⁸⁸ и уравнения (10) и (20) у Дамяновича и Бокриса¹⁸⁶ становятся идентичными. Все авторы исходили из одной и той же предпосылки и только при выводе пользовались выражениями с различными обозначениями.

Уравнение (2. 374) можно еще пересчитать на скорость перемещения x ступени роста перпендикулярно направлению ее роста. Если через c_0 обозначить концентрацию поверхностных атомов (не ад-атомов) на 1 см^2 плоскости решетки ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-2}$), то можно написать

$$vc_0 zF = \frac{i}{L} \quad (2. 375)$$

Для скорости перемещения ступени роста по поверхности с учетом уравнения (2. 374) следует

$$\begin{aligned} v &= \frac{2}{c_0} \cdot \sqrt{\frac{D\bar{c}i_0}{zF}} \cdot \left[e^{+\frac{(\alpha/2)zF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha/2)zF}{RT}\eta} \right] = \\ &= \frac{2\lambda_0}{zFc_0} \cdot i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha zF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta} \right] \end{aligned} \quad (2. 376)$$

Эта скорость v определяет скорость роста поверхностных зародышей.

Если наступает обеднение ад-атомами и возникает перенапряжение кристаллизации, то локальная плотность тока $i_{\text{л}}$ вблизи ступеней роста больше, чем на средних участках поверхности. Это распределение локальной плотности тока рассмотрено Дамьяновичем и Бокрисом¹⁸⁶. Двукратно дифференцируя уравнение (2. 368)

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = + \frac{\bar{c}}{\lambda_0^2} \cdot \left[1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta} \right] \cdot e^{-x/\lambda_0} \cdot \frac{1 + e^{-\frac{2(x_0-x)}{\lambda_0}}}{1 + e^{-2x_0/\lambda_0}} \quad (2. 377)$$

и учитывая уравнение (2. 364), для локальной плотности тока $i_{\text{л}}$ получим

$$i_{\text{л}} = i_0 \cdot \left[e^{+\frac{\alpha zF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta} \right] \cdot \frac{e^{(x_0-x)/\lambda_0} + e^{-(x_0-x)/\lambda_0}}{e^{x_0/\lambda_0} + e^{-x_0/\lambda_0}} \quad (2. 378)$$

$$\text{где } \lambda_0 = \sqrt{zFD\bar{c}/i_0} \cdot e^{-\alpha zF\eta/2RT} *$$

На рис. 106 показано распределение локальной плотности тока $i_{\text{л}}(x)$ по уравнению (2. 378) для различных значений λ_0/x_0 . Отчетливо видно, что локальная плотность тока тем постояннее, чем больше λ_0/x_0 , и, следовательно, чем больше глубина проникновения поверхностной диффузии по сравнению с расстоянием между ступенями роста $2x_0$. Постоянная локальная предельная плотность тока соответствует плотности тока при чистом перенапряжении перехода по уравнениям (2. 41) и (2. 372), так как здесь концентрация ад-атомов всюду имеет равновесное значение \bar{c} .

* $[e^{(x_0-x)/\lambda_0} + e^{-(x_0-x)/\lambda_0}] / [e^{x_0/\lambda_0} + e^{-x_0/\lambda_0}] = \text{ch} [(x_0-x)/\lambda_0] / \text{ch} (x_0/\lambda_0)$

Только при спиральном росте через винтовые дислокации ступени роста будут распределены регулярно, как это принималось до сих пор. Если это предположение не выполняется, то ступени роста будут распределены по поверхности статистически. Несмотря на это, и для случая, когда среднее расстояние между ступенями по сравнению с глубиной проникновения поверхностной диффузии

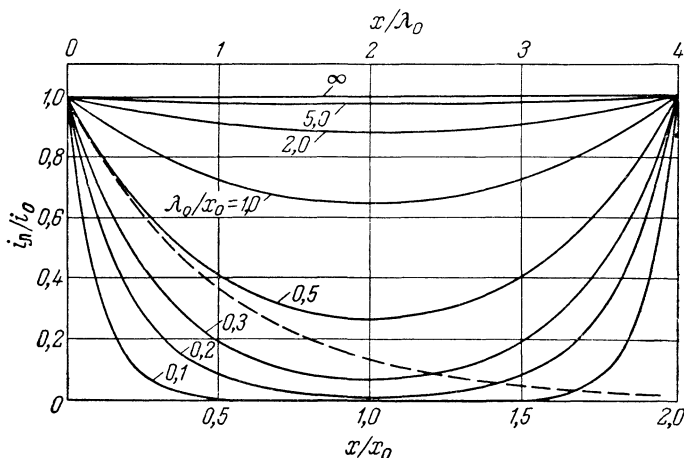


Рис. 106. Распределение локальной плотности тока $i_{\text{л}}$ (за единицу принята i_0) между двумя параллельными ступенями роста [по ур. (2. 378)], отстоящими друг от друга на расстоянии $2x_0$ для различных глубин проникновения поверхностной диффузии λ_0 (числа на кривых); сплошные линии — по уравнению (2. 372); штриховая линия для $x_0 \rightarrow \infty$ — по уравнению (2. 379). Вхождение в ступени роста и выход из них не замедлены.

λ_0 велико ($\lambda_0 \ll x_0$), можно сделать простые заключения о распределении плотности тока. Уравнение (2. 378) после сокращения на e^{x_0/λ_0} и вынесения за скобки e^{-x/λ_0} при $x_0 \gg \lambda_0$ можно привести к виду

$$i_{\text{л}} = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{-x/\lambda_0} \quad (2. 379)$$

Из уравнения (2. 379) видно, что и в непосредственной близости к ступени роста ($x \ll \lambda_0$) устанавливается такая же плотность тока, как и при чистом перенапряжении перехода по уравнениям (2. 41) или (2. 372). От этого значения плотность тока экспоненциально падает с расстоянием. На рис. 106 этот ход плотности тока по уравнению (2. 379) для специального случая (λ_0 — это значение при $\lambda_0/x_0 = 0,5$) показан штриховой линией.

Необходимо еще отметить, что распределение локальной плотности тока (рис. 106) как по уравнению (2. 378), так и по уравне-

нию (2. 379) не зависит от величины и даже знака (анодное или катодное) перенапряжения и зависит только от отношения λ_0/x_0 . Величина λ_0 при сдвиге перенапряжения в положительную сторону, согласно уравнению (2. 367), уменьшается. С другой стороны, расстояние x_0 при винтовых дислокациях так же еще зависит от перенапряжения. Расстояние x_0 связано с радиусом поверхностного зародыша r_0 соотношением $x_0 = 2\pi r_0$. При невысоких перенапряжениях r_0 велик и уменьшается с ростом анодного и катодного перенапряжения. Поэтому распределение плотности тока, определяющееся отношением λ_0/x_0 , не зависит от перенапряжения.

В отсутствие тока электрод принимает равновесный потенциал ($\eta = 0$) и постоянную равновесную концентрацию ад-атомов \bar{c} по всей поверхности. Если потенциостатически наложить перенапряжение η , то распределение ад-атомов во времени t будет устанавливаться в соответствии с уравнениями (2. 368), (2. 369) или рис. 105. Флейшман и Фёрск¹⁸⁸ первыми теоретически рассмотрели эти нестационарные процессы. Однако изменение распределения концентрации во времени не было четко разобрано в этой работе, а сразу была дана зависимость плотности тока от времени. Дамянович и Бокрис¹⁸⁶, которые еще раз рассмотрели эту задачу при тех же предпосылках и тем же методом и получили такие же теоретические результаты, что и Флейшман и Фёрск¹⁸⁸, четко вывели уравнение для распределения концентрации во времени.

Здесь вместо дифференциального уравнения (2. 365) нужно интегрировать уравнение, носящее обобщенный характер

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{i_+(\eta)}{zF\bar{c}} c + \frac{i_-(\eta)}{zF} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2. 380)$$

Изменение распределения концентрации во времени после наложения перенапряжения η описывается * соотношением

$$\begin{aligned} \frac{c(x,t)}{\bar{c}} = & e^{-\frac{zF}{RT}\eta} + \left[1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta} \right] \cdot \left[\frac{\operatorname{ch}\left(\frac{x_0-x}{\lambda_0}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right)} + \frac{2}{\pi} \cdot e^{-Dt/\lambda_0^2} \times \right. \\ & \left. \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\frac{x}{x_0}\right]}{\left(n+\frac{1}{2}\right) \cdot \left[1 + \left(n+\frac{1}{2}\right)^2\pi^2\lambda_0^2/x_0^2\right]} \cdot e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\pi^2\frac{D}{x_0^2}t} \right] \quad (2. 381) \end{aligned}$$

* Согласно Дамяновичу и Бокрису¹⁸⁶, можно показать, что

$$1 - \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{x_0-x}{\lambda_0}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right)} = \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\frac{x}{x_0}\right]}{\left(n+\frac{1}{2}\right) \cdot \left[1 + \left(n+\frac{1}{2}\right)^2\pi^2\frac{\lambda_0^2}{x_0^2}\right]}$$

Экспоненциальные соотношения можно также выразить через две константы времени $t_\lambda = \lambda_0^2/D$ и $t_0 = x_0^2/D$. На рис. 107 показана зависимость локального распределения ад-атомов от времени [по ур. (2. 381)] для одного

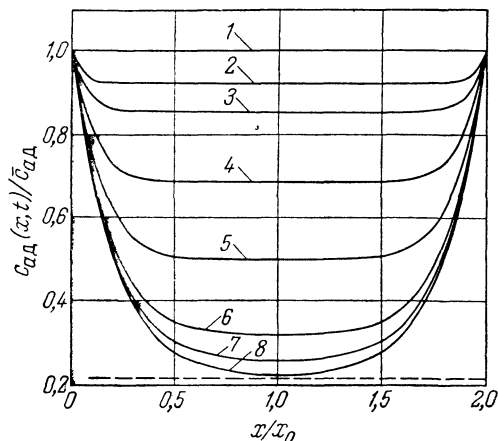


Рис. 107. Локальное распределение концентрации ад-атомов [по ур. (2. 381)] для двух параллельных ступеней роста, отстоящих друг от друга на расстоянии $2x_0$, после наложения перенапряжения $\eta = +40$ мв для $\lambda_0/x_0 = 0,2$ и различных моментов времени t (за единицы приняты константы времени $t_\lambda = \lambda_0^2/D$ и $t_0 = x_0^2/D$); выход из ступени роста и входение в нее не замедлены:

1 - $t/t_0 = 0$, $t/t_\lambda = 0$; 2 - $t/t_0 = 0,004$, $t/t_\lambda = 0,1$; 3 - $t/t_0 = 0,008$, $t/t_\lambda = 0,2$; 4 - $t/t_0 = 0,02$, $t/t_\lambda = 0,5$; 5 - $t/t_0 = 0,04$, $t/t_\lambda = 1,0$; 6 - $t/t_0 = 0,08$, $t/t_\lambda = 2,0$; 7 - $t/t_0 = 0,12$, $t/t_\lambda = 3,0$; 8 - $t/t_0 = \infty$, $t/t_\lambda = \infty$.

Пунктирная кривая для $\frac{c_\infty}{\bar{c}}$.

частного случая ($\lambda_0/x_0 = 0,2$; $\eta = +40$ мв). Из равенства, приведенного в сноске, следует, что в момент $t = 0$ концентрация ад-атомов повсеместно равна равновесному значению $\bar{c} = c^*$.

Локальная плотность тока, изменяющаяся во времени $i_\lambda(x, t)$, согласно уравнению (2. 363) и с учетом $c_\infty = \bar{c} e^{-zF\eta/RT}$, в самом общем случае имеет вид

$$i_\lambda(xt) = \left[\frac{c(x, t)}{\bar{c}} - \frac{c_\infty}{\bar{c}} \right] \times \times i_0 e^{\frac{azF}{RT} \eta} \quad (2. 382)$$

Распределение локальной плотности тока по поверхности электрода и его зависимость от времени представлена на рис. 107 или рис. 105, б для стационарного процесса. К началу поляризации $t \ll t_\lambda$, t_0 $c(x, 0) = \bar{c}$, так что всюду локальная плотность тока равна

$$i_\lambda = i_0 [e^{azF\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)zF\eta/RT}]$$

по уравнению (2. 363) для чистого перенапряжения перехода. Перенапряжение кристаллизации возникает только при изменении концентрации ад-атомов.

* $c(x, 0) = \bar{c}$ — одно из граничных условий интегрирования уравнения (2. 380).

Средняя плотность тока i между двумя параллельными ступенями роста, находящимися друг от друга на расстоянии $2x_0$, получается интегрированием уравнения (2. 382)

$$i(t) = \frac{1}{x_0} \cdot \int_0^{x_0} i_{\text{л}}(x, t) dx \quad (2. 383)$$

после подстановки в него уравнения (2. 381). Отсюда находим зависимость средней плотности тока i от времени, которую вначале вывели Флейшман и Фёрск¹⁸⁸, а позднее Дамянович и Бокрис¹⁸⁶

$$i(t) = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \times \\ \times \left[\frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \frac{\text{sh} \left(\frac{x_0}{\lambda_0} \right)}{\text{ch} \left(\frac{x_0}{\lambda_0} \right)} + \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{D}{\lambda_0^2} \cdot \left[1 + \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \lambda_0^2 / x_0^2 \right] t}}{\left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot \left[1 + \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \lambda_0^2 / x_0^2 \right]} \right] \quad (2. 384)$$

Сумма в уравнении (2. 384) дополняет уравнение (2. 371) и учитывает установление во времени средней стационарной плотности тока $i(\infty)$, которая описывается уравнением (2. 371). При $t \rightarrow \infty$ величина суммы стремится к нулю, числитель под знаком суммы при $t = 0$ принимает значение 1.

Часто ступени роста распределяются по поверхности статистически не регулярно. Если среднее расстояние $2x_0 \gg \lambda_0$, то после наложения перенапряжения η концентрация ад-атомов будет отклоняться от равномерного распределения $c(x, 0) = \bar{c}$. При этом плотность тока i уменьшится от величины, определяемой уравнением (2. 372), до значения, определяемого уравнением (2. 374). Этот предельный случай, к сожалению, теоретически не был разобран, но он может быть найден из предельного перехода $\lambda_0/x_0 \ll 1$ в уравнении (2. 384). Выражение $1 + \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \lambda_0^2 / x_0^2$ приближенно равно 1, если только n не слишком велико. Так как, однако, для очень больших n слагаемые, благодаря множителю $\left(n + \frac{1}{2} \right)^2$ в знаменателе, уже довольно малы, эта часть слагаемых оказывает лишь очень небольшое влияние на величину суммы. Поэтому вместо суммы в уравнение (2. 384) особенно для больших значений t приближенно можно подставить

$$e^{-\frac{D}{\lambda_0^2} t} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2} \right)^2} = \frac{\pi^2}{2} \cdot e^{-\frac{D}{\lambda_0^2} t}$$

Так как кроме того

$$\lim_{x_0/\lambda_0 \rightarrow \infty} \frac{\text{sh}(x_0/\lambda_0)}{\text{ch}(x_0/\lambda_0)} = 1$$

то по аналогии с уравнением (2. 373) получается

$$i \approx i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot \left[\frac{\lambda_0}{x_0} + e^{-\frac{D}{\lambda_0^2} t} \right] \quad (2. 385)$$

Далее можно показать, что

$$\frac{2}{\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \left[1 + \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \lambda_0^2 / x_0^2\right]} = 1 - \frac{\lambda_0}{x_0}$$

так что при $t = 0$ плотность тока $i(t)$ в уравнении (2. 384) переходит в плотность тока при чистом перенапряжении перехода по уравнению (2. 372).

Плотность тока уменьшается во времени по закону e^{-t/t_λ} , причем константа времени $t_\lambda = \lambda_0^2/D$ с учетом уравнения (2. 367) определяется следующим выражением:

$$t_\lambda = \frac{zF\bar{c}}{i_0} \cdot e^{-\frac{\alpha z F}{RT} \eta} = \frac{zF\bar{c}}{i_+(\eta)} \quad (2. 386)$$

Это такая константа времени, с которой ад-атомы (в концентрации \bar{c}) равномерно исчезают на всех участках поверхности при анодной составляющей плотности тока, равной $i_+(\eta)$. Часть ад-атомов, которая не расходуется, согласно уравнению (2. 385), остается в зоне шириной λ_0 по обе стороны от ступени роста общей длиной L . Иногда при исследованиях процессов электрокристаллизации необходимо учитывать также количество электричества $Q(t)$, которое после наложения постоянного перенапряжения η протекает через электроды. Количество электричества определяется интегрированием уравнения (2. 384)

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \times \left[\frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \frac{\text{sh}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right)}{\text{ch}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right)} t + \right. \\ \left. + \frac{2}{\pi^2} \cdot \frac{\lambda_0^2}{D} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{D}{\lambda_0^2} \left[1 + \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \lambda_0^2 / x_0^2\right] t}}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left[1 + \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \lambda_0^2 / x_0^2\right]^2} \right] \quad (2. 387)$$

Диффузия к местам роста (полукристаллическим положениям) с круговой симметрией. Если глубина проникновения диффузии λ_0 [см. ур. (2.367)] много меньше расстояния между местами роста (положение g на рис. 103) в ступени роста, то диффузия ад-атомов от мест роста (анодный процесс) или к местам роста (катодный процесс) будет симметричной *. По оценке Кабрера и Бартона ¹⁸⁹, плотность полукристаллических положений на ступенях роста на кристаллах в паровой фазе довольно велика. Весьма вероятно, что это справедливо и для электрохимического процесса. Повидимому, диффузия с круговой симметрией встречается редко. Тем не менее здесь необходимо рассмотреть эту проблему с тем, чтобы можно было учитывать влияние диффузии с круговой симметрией на соотношения плотность тока — напряжение.

Бартон, Кабрера и Франк ^{185, 190} решили эту проблему применительно к кристаллам в паровой фазе. Лоренц ⁹ перенес это решение на электрохимические процессы.

Для симметричной поверхностной диффузии вблизи места роста II-ой закон Фика можно написать в виде

$$D \operatorname{div} \operatorname{grad} c = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{j}{zF} \quad (2.388)$$

Уравнение (2.363) соответствует уравнению (2.364) или точнее (2.380) для двумерной диффузии вместо одномерной. Так как необходимо рассмотреть только стационарное состояние, то $dc/dt = 0$. Здесь проще всего воспользоваться полярными координатами. В общем виде

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} c(r\varphi) = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} \quad (2.389)$$

Так как коэффициент диффузии D не зависит от направления, а распределение концентрации должно быть симметричным, то $d^2c/d\varphi^2 = 0$, так что с учетом уравнения (2.363) для локальной плотности тока получается дифференциальное уравнение

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} = i_0 \left[\frac{c}{c} e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2.390)$$

* Диффузия с круговой симметрией предполагает, что константа поверхностной диффузии во всех направлениях одинакова. Очевидно, это не строго. Однако это предположение математически самое простое и является очень хорошим приближением.

Если учесть уравнение (2. 367) для глубины проникновения диффузии, то уравнение (2. 390) можно записать в виде

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dc}{dr} - \frac{1}{\lambda_0^2} (c - c_\infty) = 0 \quad (2. 391)$$

$$c - c_\infty = \bar{c} \cdot e^{-\frac{zF}{RT} \eta}$$

После замены $u = (c - c_\infty)/\lambda_0^2$ и $r = x\lambda_0$ уравнение (2. 391) переводится в гомогенное бесселевское дифференциальное уравнение $d^2u/dx^2 + (1/x) du/dr - u = 0$ с граничным условием

$$u(\infty) = [c(\infty) - c_\infty]/\lambda_0^2 = 0 \quad (2. 391a)$$

Это условие выполняется только специальной бесселевской функцией, т. е. модифицированной функцией Ханкеля нулевого порядка $\frac{2}{\pi} K_0(x)$ ¹⁹¹. Поэтому

$$c(r) = c_\infty + C \frac{2}{\pi} K_0\left(\frac{r}{\lambda_0}\right) \quad (2. 392)$$

При $r = 0$ модифицированная функция Ханкеля принимает бесконечно большое значение, которому нельзя дать никакой разумной физической интерпретации. Кроме того, источник ад-атомов (т. е. места роста) должен иметь конечную протяженность. Поэтому, следуя Бартону и Кабрера ¹⁹⁰ и Лоренцу ⁹, необходимо ввести радиус r_0 , на котором концентрация ад-атомов всегда остается равновесной. Этим расстоянием может быть, например, расстояние от места роста до ближайшего положения ад-атома (энергетическая яма). Лоренц оперирует с половиной величины этого расстояния. Точное объективное определение этой величины r_0 едва ли возможно. Поэтому вторым граничным условием должно быть

$$c(r_0) = \bar{c} \quad (2. 391b)$$

Тогда из уравнения (2. 392) получатся

$$c(r) = c_\infty + (\bar{c} - c_\infty) \cdot \frac{K_0(r/\lambda_0)}{K_0(r_0/\lambda_0)} \quad (2. 393)$$

$$\text{где } \lambda_0 = \sqrt{zFD\bar{c}/i_0} \cdot e^{-azF\eta/RT}$$

Величина $(c - c_\infty)/(\bar{c} - c_\infty)$ при различных r_0/λ_0 представлена на рис. 108.

Силу тока I можно вычислить, применяя I-ый закон Фика и закон Фарадея для периметра $2\pi r_0$ симметричной ступени роста *

$$I = -zF2\pi r_0 D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (2.394)$$

или после дифференцирования **

$$I = 2zFD\pi \frac{r_0}{\lambda_0} (\bar{c} - c_\infty) \cdot \frac{K_1(r_0/\lambda_0)}{K_0(r_0/\lambda_0)} \quad (2.395)$$

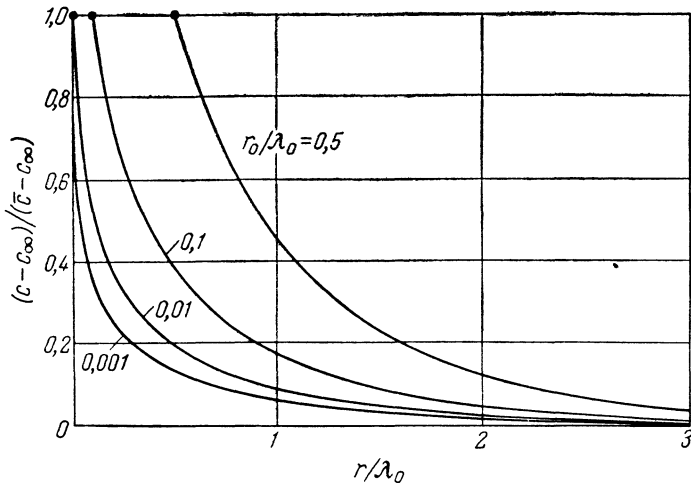


Рис. 108. Радиальное распределение концентраций ад-атомов [по ур. (2.393)] при симметричной поверхностной диффузии вблизи места роста и разных значениях r_0/λ_0 .

Это уравнение, но с другими символами, было дано Лоренцом⁹. Уравнение (2.395) после подстановки уравнений (2.362) и (2.367) для λ_0 можно перевести в форму

$$I = 2\pi r_0 \lambda_0 i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot \frac{K_1(r_0/\lambda_0)}{K_0(r_0/\lambda_0)} \quad (2.396)$$

При $\lambda_0 \ll r_0$, т. е. $r_0/\lambda_0 \gg 1$ дробь функции Ханкеля в уравнении (2.396) принимает значение 1, так что уравнение (2.396) совпадает

* Для анодного тока будет замедленным выход атомов полукристаллического положения на «верхние» поверхности (относительно ступени). В этом случае необходимо использовать только половину окружности πr_0 .

** $\frac{d}{dx} K_0(x) = -K_1(x)$ — модифицированная функция Ханкеля первого порядка. Обе функции $(2/\pi)K_0(x)$ и $(2/\pi)K_1(x)$ табулированы¹⁹¹.

с (2.374). Для более часто встречающегося случая $r_0 \ll \lambda_0$, т. е. $r_0/\lambda_0 \ll 1$, уравнение (2.396) также упрощается. Функции Ханкеля приближенно переходят в функции

$$K_0\left(\frac{r_0}{\lambda_0}\right) \approx \ln\left(\frac{2}{\gamma} \cdot \frac{\lambda_0}{r_0}\right) \quad (2.397)$$

с константой Эйлера $\gamma = 1,781 \dots$ и

$$K_1\left(\frac{r_0}{\lambda_0}\right) \approx \frac{\lambda_0}{r_0} \quad (2.398)$$

так что вместо уравнения (2.396) получатся

$$I = \frac{2}{\ln\left(\frac{2}{\gamma} \cdot \frac{\lambda_0}{r_0}\right)} \pi \lambda_0^2 i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2.399)$$

Если использовать уравнение (2.367), то при n_h полукристаллических положений на 1 см^2 для средней плотности тока i получится

$$i = \frac{2\pi n_h}{\ln\left(\frac{2}{\gamma} \cdot \frac{\lambda_0}{r_0}\right)} \cdot z F D \bar{c} \cdot \left[1 - e^{-\frac{z F}{RT} \eta} \right] \quad (2.400)$$

(для $\lambda_0 \gg r_0$)

Если последняя скобка уравнения равна 1, то получается выражение для анодной предельной плотности тока

$$i_{\text{пр}} = \frac{2\pi n_{\text{пр}} z F D \bar{c}}{\ln\left(\frac{2}{\gamma} \cdot \frac{\lambda_0}{r_0}\right)} \quad (2.401)$$

которая благодаря зависимости глубины проникновения λ_0 от перенапряжения также зависит от перенапряжения, правда довольно слабо. Чтобы эту слабую зависимость пояснить точнее, на рис. 109 показаны предельные плотности тока $i_{\text{пр}}(\eta)$ [в единицах значения $i_{\text{пр}}(0)$] при равновесном потенциале и различных значениях $\frac{\lambda_0}{r_0}$, вычисленные после подстановки уравнения (2.367) в (2.401). Согласно рис. 109, можно ожидать только довольно слабую зависимость $i_{\text{пр}}$ от потенциала, и что при симметричной диффузии у мест роста должна образовываться предельная плотность тока, почти независимая от потенциала.

Замедленный выход из мест роста. Для выхода атомов из мест роста, т. е. для реакции $g \rightarrow e$ (см. рис. 103) требуется работа отделения, так что этот процесс, очевидно, имеет более высокую энергию активации, чем поверхностная диффузия ад-атомов.

Это справедливо и для отделения атомов от ступени роста (положение ν на рис. 103) с образованием ад-атомов. Влияние замедленности подобного рода на скорость электрохимического процесса было рассмотрено Лоренцом¹⁶⁶. Скорость образования ад-атомов из мест роста v (моль/см²·сек) должна описываться соотношением *

$$v = k_+ c_{\text{рост}} - k_- c_{\text{рост}} c_{\text{ад}} = v_{\text{рост}} \left(1 - \frac{c_{\text{ад}}}{c_{\text{ад}}} \right) \quad (2. 402)$$

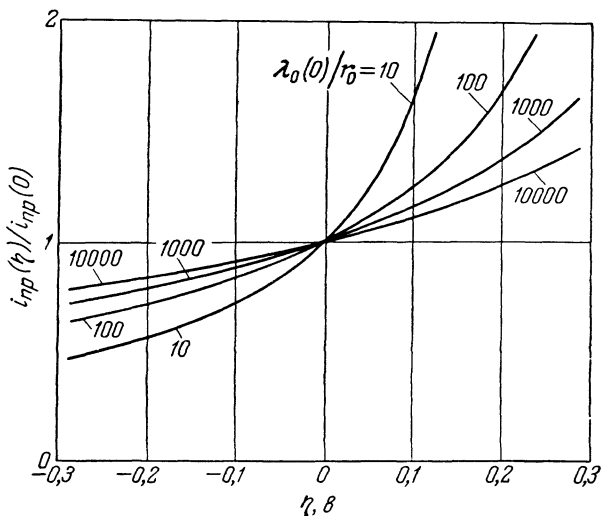


Рис. 109. Зависимость [по ур. (2. 401)] предельной плотности тока $i_{\text{пр}}$ анодного растворения металла от перенапряжения η при симметричной поверхностной диффузии ад-атомов от полукристаллических положений для различных отношений $\lambda_0(0)/r_0$ (числа на кривых) при $\eta = 0$ и $\alpha = 0,5$.

а из ступеней роста — соотношением

$$v = k_+ L \theta_{\text{рост}} - k_- L (1 - \theta_{\text{рост}}) c_{\text{ад}} = v_{\text{рост}} \left(1 - \frac{c_{\text{ад}}}{c_{\text{ад}}} \right) \quad (2. 403)$$

где $c_{\text{рост}}$ — концентрация на местах роста; $c_{\text{ад}}$ — концентрация ад-атомов на атомном расстоянии от мест и ступеней роста; $\theta_{\text{рост}}$ — доля от всех атомов в ступенях роста с положением ν (см. рис. 103); L — общая длина ступеней роста; $v_{\text{рост}}$ — скорость обмена при равновесной концентрации $\bar{c}_{\text{ад}} = \bar{c}$;

$$v_{\text{рост}} = k_+ \cdot c_{\text{рост}} = k_- \cdot c_{\text{рост}} \bar{c}_{\text{ад}} \quad (2. 404)$$

* Уравнение (2. 402) совпадает с уравнениями (4. 271) и (4. 273).

и

$$v_{\text{рост}} = k_+ \cdot L \theta_{\text{рост}} = k_- \cdot L (1 - \theta_{\text{рост}}) c_{\text{ад}} \quad (2. 405)$$

В стационарном состоянии плотность тока $i = zFv$. Отрицательное значение v означает вхождение в места или ступени роста ад-атомов при катодной (отрицательной) плотности тока. В обоих случаях вместо уравнений (2. 402) и (2. 403) можно написать

$$i = zFv = zFv_{\text{рост}} \left(1 - \frac{c}{c}\right) = i_{\text{рост}} \left(1 - \frac{c}{c}\right) \quad (2. 406)$$

где $i_{\text{рост}} = zFv_{\text{рост}}$ носит характер скорости реакции обмена. Отсюда для концентрации ад-атомов на одном атомном расстоянии от мест или ступеней роста получается

$$c_0 = \bar{c} \left(c - \frac{i}{i_{\text{рост}}}\right) \quad (2. 407)$$

При этом $i_{\text{рост}}$ проявляется как предельная плотность тока, так как это такая плотность тока, которая соответствует максимальной скорости образования ад-атомов из мест или ступеней роста, когда концентрация ад-атомов $c_0 \neq 0$. Следовательно, в этом случае ад-атомы больше не входят в места или ступени роста.

Линейная диффузия вблизи ступеней роста. С помощью изложенных результатов можно сравнительно легко учесть замедленность вхождения ад-атомов в ступени роста или выхода из них. Нужно только проинтегрировать дифференциальное уравнение (2. 365) с другими граничными условиями

$$c(0) = c_0 = \bar{c} \left(1 - \frac{i}{i_{\text{рост}}}\right) \quad (2. 365г)$$

$$c(2x_0) = c_0 = \bar{c} \left(1 - \frac{i}{i_{\text{рост}}}\right)$$

Глубина проникновения поверхностной диффузии

$$\lambda_0 = \sqrt{zFD\bar{c}/i_0} \cdot e^{-azF\eta/2RT}$$

согласно уравнению (2. 367), остается неизменной.

Вместо уравнения (2. 368) для распределения концентрации ад-атомов получается

$$\frac{c(x)}{\bar{c}} = e^{-\frac{zF}{RT}\eta} + \left[1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta} - \frac{i}{i_{\text{рост}}}\right] \cdot \frac{\text{ch}(x_0 - x)/\lambda_0}{\text{ch}(x_0/\lambda_0)} \quad (2. 408)$$

Здесь плотность тока i еще остается однозначной функцией перенапряжения η . Благодаря этому выражение в квадратных скобках всегда имеет положительное значение; следовательно

$$\eta > -\frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{рост}}}\right) \quad (2. 409)$$

Это неравенство означает, что помимо замедленности вхождения или выхода ад-атомов имеется еще замедленность поверхностной диффузии и реакции перехода. Квадратные скобки в уравнении (2. 369) при $\lambda_0/x_0 \ll 1$ также должны содержать дополнительный член $-i/i_{\text{рост}}$.

Плотность тока i будет определяться уравнением более сложным по сравнению с (2. 371). Ввиду изменения граничных условий (2. 365 г) член $e^{azF\eta/RT}$ в уравнении (2. 371) нужно умножить на $(1 - i/i_{\text{рост}})$. Это уравнение, решенное относительно i , имеет вид

$$i = i_0 \left[e^{\frac{azF}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta} \right] \cdot \frac{A(\lambda_0, x_0)}{1 + \frac{i_0}{i_{\text{рост}}} \cdot A(\lambda_0, x_0) e^{\frac{azF}{RT} \eta}} \quad (2. 410)$$

$$\text{где } A(\lambda_0, x_0) = \frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \frac{1 - e^{-2x_0/\lambda_0}}{1 + e^{-2x_0/\lambda_0}} = \frac{\lambda_0}{x_0} \text{th}(x_0/\lambda_0)$$

$$\text{и } \lambda_0 = \sqrt{zFD\bar{c}/i_0} \cdot e^{-azF\eta/2RT}$$

При увеличении анодного перенапряжения устанавливается предельная плотность тока

$$\lim_{\eta \rightarrow +\infty} i = i_{\text{рост}}$$

которая соответствует максимальной скорости выхода ад-атомов из ступеней роста.

При $\lambda_0/x_0 \gg 1$ величина $A(\lambda_0, x_0)$ приблизительно равна 1, так что из уравнения (2. 410) получается соотношение, соответствующее уравнению (2. 372). При $\lambda_0/x_0 \ll 1$ $A(\lambda_0, x_0) = \lambda_0/x_0$. Поэтому из уравнения (2. 410) следует соотношение, соответствующее уравнению (2. 373). Во всех случаях возникает анодная предельная плотность тока $i_{\text{рост}}$.

При статистическом распределении ступеней роста общей длины L ($\text{см} \cdot \text{см}^{-2}$) со средним расстоянием между ними $2\bar{x}_0 \gg \lambda_0$ из уравнения (2. 410) вытекает

$$i = \frac{2L \sqrt{zFD\bar{c}i_0}}{1 + \frac{2L \sqrt{zFD\bar{c}i_0}}{i_{\text{рост}}} e^{\frac{azF}{2RT} \eta}} \cdot \left[e^{\frac{azF}{2RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha/2)zF}{RT} \eta} \right] \quad (4. 411)$$

Если дана сила тока I (на 1 см ступени роста), то уравнение (2. 410) можно записать также в виде

$$I = \frac{2\lambda_0}{1 + \frac{2\lambda_0 i_0}{I_{\text{рост}}} e^{\frac{azF}{RT} \eta}} \cdot i_a \cdot \left[e^{\frac{azF}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta} \right] \quad (2. 412)$$

Тогда $I_{\text{рост}}$ соответствует плотности тока, при которой ад-атомы возникают из ступеней роста длиной в 1 см ($I_{\text{рост}} = i_{\text{рост}}/L$).

При больших перенапряжениях сила тока I переходит в $I_{\text{рост}}$. Следовательно, возникает предельный ток.

Распределение локальной плотности тока $i_{\text{л}}(x) = zFD (\partial^2 c/\partial x^2)$ получается двукратным дифференцированием уравнения (2. 408) и подстановкой в (2. 406) для общей плотности тока i

$$i_{\text{л}}(x) = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot \frac{\text{ch}(x_0 - x)/\lambda_0}{\text{ch}(x_0/\lambda_0)} \times \\ \times \frac{1}{1 + \frac{i_0}{i_{\text{рост}}} \cdot \frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \text{th}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right) \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta}} \quad (2. 413)$$

Уравнение (2. 413) переходит в уравнение (2. 378) при снятии торможения входа или выхода ад-атомов, т. е. при $i_{\text{рост}} \rightarrow \infty$. Последняя дробь в уравнении (2. 413) показывает, во сколько раз плотность тока меньше, чем при $i_{\text{рост}} \rightarrow \infty$ (см. ур. 2. 378). Во столько же раз уменьшается общая плотность тока i по уравнению (2. 410), по сравнению с плотностью тока по уравнению (2. 371).

Для $x_0 \gg \lambda_0$ уравнение (2. 413) упрощается

$$i_{\text{л}}(x) = \frac{i_0}{1 + \frac{2\lambda_0 i_0}{I_{\text{рост}}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta}} \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{-x/\lambda_0} \quad (2. 414)$$

Это уравнение соответствует уравнению (2. 379) для быстрого образования ад-атомов из ступеней роста. При замедленности образования ад-атомов и общая плотность тока i по уравнению (2. 412), и локальная плотность тока $i_{\text{л}}(x)$ по уравнению (2. 414) меньше соответствующих величин без замедленности по уравнениям (2. 373) и (2. 379) в одной и той же мере, а именно в $1/[1 + (2\lambda_0 i_0/I_{\text{рост}}) \cdot e^{\alpha z F \eta / RT}]$ раз.

До сих пор принималось, что плотность тока $i_{\text{рост}}$ ($a/\text{см}^2$) и сила тока $I_{\text{рост}}$ ($a/\text{см}$), соответствующие максимальной скорости образования ад-атомов, не зависят от потенциала электрода, а значит и от перенапряжения. Очевидно, это предположение справедливо лишь приближенно. Изменение разности потенциалов в двойном слое вызывает небольшое изменение энергии активации и энтальпии выхода ад-атомов из ступеней роста, так что $i_{\text{рост}}$ и $I_{\text{рост}}$ несколько зависят от потенциала. Поэтому можно ожидать, что анодные предельные токи будут немного возрастать при увеличении анодного перенапряжения.

Диффузия вокруг мест роста (полукристаллических положений) с круговой симметрией. В этом случае граничным условием является условие

$$c(r_0) = c_0 = \bar{c} \left(1 - \frac{i}{i_{\text{рост}}} \right) \quad (2.391\text{в})$$

Тогда сила тока I (на 1 см места роста) будет

$$I = \frac{2\pi r_0 \lambda_0 i_0 H(r_0, \lambda_0)}{1 + \frac{2\pi r_0 \lambda_0 i_0}{I_{\text{рост}}} H(r_0, \lambda_0) e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta}} \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{1 - \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2.415)$$

где $H(r_0, \lambda_0) = K_1(r_0/\lambda_0)/K_0(r_0/\lambda_0)$ и $\lambda_0 = \sqrt{zFDc/i_0} \cdot e^{-\alpha z F \eta / RT}$

Здесь $K_0(r_0/\lambda_0)$ и $K_1(r_0/\lambda_0)$ — это модифицированные функции Ханкеля нулевого и первого порядка; r_0 — межатомное расстояние поверхностных атомов.

Сила тока I , вычисленная по уравнению (2.415), e

$$\left[1 + 2\pi r_0 \lambda_0 i_0 H(r_0, \lambda_0) e^{\alpha z F \eta / RT} / I_{\text{рост}} \right]$$

меньше, чем сила тока по уравнению (2.396) без замедленности выхода. При больших анодных перенапряжениях сила тока I переходит в предельную силу тока $I_{\text{рост}}$.

При $\lambda_0 \gg r_0$, что главным образом и встречается *, уравнение (2.415) упрощается на основании приближений по уравнениям (2.397) и (2.398). В соответствии с уравнением (2.400) для плотности тока i при медленном образовании ад-атомов имеем

$$i = \frac{i_{\text{пр}}}{1 + i_{\text{пр}}/i_{\text{рост}}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{zF}{RT} \eta} \right) \quad (2.416)$$

$$\text{при } i_{\text{пр}} = 2\pi n_h z F D \bar{c} / \ln(2\lambda_0/\gamma r_0)$$

где $\gamma = 1,781 \dots$ (константа Эйлера); n_h — число мест роста на 1 см².

Следовательно, предельная плотность тока в данном случае будет в $(1 + i_{\text{пр}}/i_{\text{рост}})$ меньше, чем при быстром образовании ад-атомов.

Непосредственное вхождение в ступени роста и полукристаллические положения или выход из них. При анодном растворении и катодном осаждении металлов необходимо рассмотреть также непосредственный выход из ступеней (положение v , рис.103)

* При $i_0 = 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$, $\bar{c} = 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}$, $D = 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. λ_0 имеет величину порядка $10^{-6} \text{ см} = 100 \text{ \AA}$.

или полукристаллических положений (положение *г*) или вхождение в них. Речь идет при этом о чистой реакции перехода, которая на рис. 103 была обозначена как пути реакции 2 и 3. Эти процессы иногда протекают параллельно пути реакции 1 и обуславливают дополнительные к i_1 плотности тока i_2 и i_3 . Тогда общая плотность тока $i = i_1 + i_2 + i_3$. Ранее (стр. 315—336) была рассмотрена только плотность тока i_1 .

Для реакции

Полукристаллическое положение \rightleftharpoons Электродит

справедливо соотношение, аналогичное уравнениям (2. 39) или (2. 41)

$$i_3 = k_+ \cdot c_{\text{рост}} \cdot c_B \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot c_0 \cdot c_{\text{рост}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon} =$$

$$= i_{0,3} \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 417)$$

где c_0 — концентрация ионов металла в электролите иногда в комплексном состоянии; c_B — концентрация комплексообразователя в электролите, например воды; $c_{\text{рост}}$ — концентрация полукристаллических положений.

Для реакции

Степень роста \rightleftharpoons Электродит

плотность тока можно выразить

$$i_2 = k_+ \cdot L \theta_{\text{рост}} \cdot c_B e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot L (1 - \theta_{\text{рост}}) c_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon} =$$

$$= i_{0,2} \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 418)$$

где L — длина ступеней роста, см·см⁻²; $\theta_{\text{рост}}$ — число всех положений в ступенях роста, которые заняты атомами (атомное положение ν на рис. 103).

Если реакция $\nu \rightleftharpoons \varepsilon$ (рис. 103) достаточно быстра, то можно считать, что $\theta_{\text{рост}}$ не зависит от плотности тока.

Следовательно, все три реакции перехода должны иметь однотипную зависимость от перенапряжения по уравнению (2. 41). При этом реакция перехода с наибольшей плотностью тока обмена $i_0 (= i_{0,1}, i_{0,2}$ или $i_{0,3})$ определяет механизм процесса. Вероятно, плотность тока обмена $i_0 (= i_{0,1})$ ад-атомов с ионами металлов в электролите имеет наибольшее значение*, так что доминирующим можно считать путь реакции 1 (см. рис. 103) через ад-атомы.

Однако, несмотря на это предположение, необходимо рассмотреть пути реакции 2 (Электродит \rightleftharpoons Степень роста) и 3 (Электро-

* Это предположение еще мало подтверждено.

лит \longleftrightarrow Полукристаллическое положение), как побочные реакции. Значения энергии различных состояний в ходе осаждения или растворения металла показаны на рис. 110. Так как состояния δ , ϵ , ζ (см. также рис. 103) и ϑ (в самом верхнем атомном слое) в этой последовательности становятся более прочными, то на рис. 110 $E_\delta > E_\epsilon > E_\zeta > E_\vartheta$. Первая левая стадия на рис. 110 — это реакция перехода, и энергетический максимум представляет собой энергию активации в ходе реакции. При всех таких реакциях

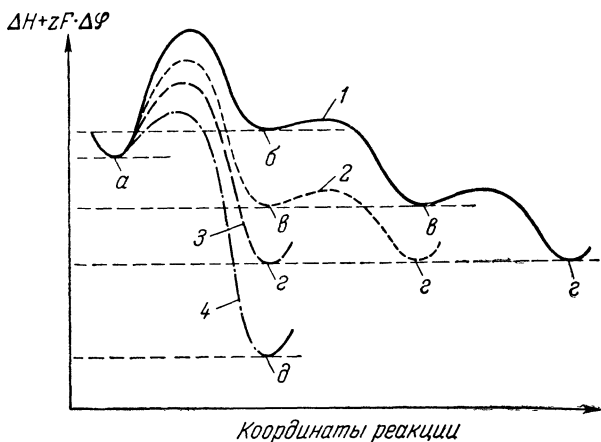


Рис. 110. Схема изменения энергии в ходе анодного растворения металла (справа налево) или катодного выделения металла (слева направо) с учетом электрической (кулоновской) части энергии:

$a, б, в, г, д$ — положение ионов металлов соответственно в электролите; ад-атом; в ступени роста; в полукристаллическом положении (месте роста); в верхнем заполненном атомном слое;
1, 2, 3, 4 — пути реакции.

перехода речь идет об однотипных реакциях, в которых исходят из одного вещества (при анодном растворении металла) и образуется более или менее сильно десольватированный (дегидратированный) атом металла, связанный с решеткой металла более или менее прочно. Поэтому необходимо принять, что и энергия активации снижается при осуществлении состояния, более прочно связанного с решеткой металла (см. рис. 110). Конвей и Бокрис¹⁹² попытались теоретически обосновать устанавливающиеся при этом энергетические соотношения. В их работе детально рассмотрены отдельные стадии, которые необходимо обсудить.

Число поверхностных позиций, которые имеются для анодной реакции перехода 1 ($a \rightarrow б$), всегда намного больше, чем для реакции перехода 2 ($a \rightarrow в$), и еще больше, чем число полукристаллических положений для реакции перехода 3 ($a \rightarrow г$). Так

как необходимо принять, что энергии активации $E_{\sigma} > E_e > E_s > E_{\theta}$, как это показано на рис. 110, то влияние меньшего числа поверхностных позиций на плотность тока обмена через снижение энергии активации более или менее компенсируется. Поэтому предположение о сравнимости величин плотностей тока обмена $i_{0,1}$, $i_{0,2}$ и $i_{0,3}$ нужно обсудить. На этом основании необходимо учитывать пути реакции 2 и 3 (рис. 103) при рассмотрении экспериментальных данных.

Процессы кристаллизации на винтовых дислокациях. На винтовых дислокациях, которые обуславливаются примесями или несовершенствами структуры реального кристалла, постоянно остаются ступени роста. Представления и теории Бартона, Кабрера и Франка^{184, 185, 190, 193, 194} осаждения и растворения или испарения кристаллов через винтовые дислокации без существенного изменения можно перенести на электрохимическое осаждение или растворение металлов, как это было сделано Вермилья¹⁸⁷ и Флейшманом и Ферском¹⁸⁸.

При осаждении (или растворении) вокруг винтовой дислокации как центра образуется ступень роста спиральной формы. В стационарном состоянии эта спираль вращается с постоянной угловой скоростью. Если принять, что радиальная скорость роста v ступени роста не зависит от расстояния r от центра спирали и от направления роста φ , то этому условию удовлетворяет спираль Архимеда, которая в полярных координатах описывается уравнением

$$r = 2r_0\varphi \quad (2.419)$$

Дифференцированием этого уравнения по t получаем

$$v = \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{2r_0}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 2r_0\omega$$

а отсюда не зависящую от r и φ угловую скорость вращения спирали

$$\omega = \frac{v}{2r_0} \quad (2.420)$$

Расстояние между витками спирали получается из уравнения (2.419)

$$a = r(\varphi + 2\pi) - r(\varphi) = 4\pi r_0 \quad (2.421)$$

На рис. 111 показана такая спираль, отвечающая уравнению (2.419). Радиус кривизны ϱ в центре спирали $r(0) = 0$ равен $\varrho(0) = r_0^*$.

* Радиус кривизны кривой $r = f(\varphi)$ в полярных координатах равен $\varrho = \pm [r^2 + (r')^2]^{3/2} / [r^2 + 2(r')^2 - r \cdot r'']$. Следовательно, для спирали Архимеда $\varrho = (r^2 + 4r_0^2)^{3/2} / (r^2 + 8r_0^2)$ или при $r = 0$ $\varrho(0) = r_0$.

При $\varphi \gg 2\pi$ весьма приближенно выполняется предположение $v = \frac{\partial r}{\partial t} = \text{const}$. Скорость, с которой растут ступени роста с одинаковым расстоянием между ними $a = 2x_0$ перпендикулярно движению ступени, получается из уравнения (2. 371) *

$$v = \frac{2\lambda_0}{zFc_0} \cdot i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot \text{th} \left(\frac{a}{\lambda_0} \right) \quad (2. 422)$$

где

$$\lambda_0 = \sqrt{zFD\bar{c}/i_0} \cdot e^{-\alpha z F \eta / 2RT}.$$

Согласно уравнению (2. 420), $v = 2r_0\omega$. Однако ω , r_0 , а значит и расстояние между витками спирали $a = 4\pi r_0$ этим соотношением определяются еще не полностью. Вообще v (по ур. 2. 422) — скорость перемещения точки на кривой перпендикулярно спирали при ее вращении. Эта величина в точности равна не $\frac{\partial r}{\partial t}$, а $v = r\omega \cos \delta$ (где δ — угол между радиусом-вектором и касательной). В полярных координатах $\cos \delta = r'/\sqrt{r^2 + (r')^2}$. Поэтому для спирали Архимеда ($r = 2r_0\varphi$), которая вращается с угловой скоростью ω , скорость в нормальном направлении будет

$$v = 2r_0\omega \frac{\varphi}{\sqrt{1 + \varphi^2}} \quad (2. 423)$$

При $\varphi \gg 1$ условие уравнения (2. 420) $v = 2r_0\omega = \text{const}$ выполняется с хорошим приближением. Однако в центральной точке ($r = 0$, $\varphi = 0$) из уравнения (2. 423) получается $v = 0$. Это возможно только тогда, когда радиус кривизны в центре спирали r_0 при данном перенапряжении равен радиусу поверхностного зародыша ρ_0 (см. § 76, в). С учетом этого дополнительного условия r_0 , а следовательно, ω и $a = 4\pi r_0$ будут определенными. Поэтому расстояние между витками спирали должно зависеть от величины поверхностного зародыша, а значит, и от перенапряжения.

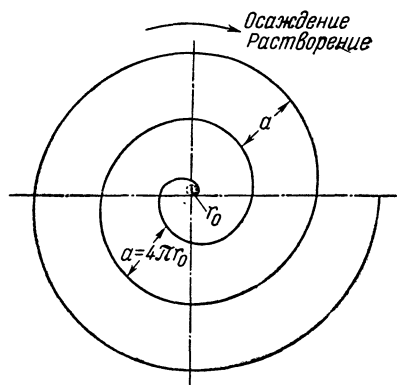


Рис. 111. Спираль роста по уравнению (2. 419) $r = 2r_0\varphi$ (спираль Архимеда) при осаждении (центр приподнят) или растворении (центр углублен) металла на одной винтовой дислокации.

* $\text{th} (a/\lambda_0) = (1 - e^{-2a/\lambda_0}) / (1 + e^{-2a/\lambda_0})$.

Согласно Бартону, Кабрере и Франку^{186,190}, скорость роста ступени в нормальном направлении к спирали зависит от радиуса кривизны приближенно по уравнению

$$v = v_{\infty} \left(1 - \frac{\varrho}{\varrho_0} \right) \quad (2.424)$$

при $\varrho > \lambda_0$ и небольших пересыщениях, т. е. при малых перенапряжениях. Для критического радиуса поверхностного зародыша $\varrho = \varrho_0$ из уравнения (2.424) следует $v = 0$. При $\varphi < 1$ спираль Архимеда вообще не имеет хорошего приближения*. Однако нарушения станут заметными только при $\varphi < 2\pi$ в виде небольшого отклонения параметра спирали a от $4\pi r_0$.

При катодном осаждении или анодном растворении через винтовые дислокации общая длина ступеней роста на единицу поверхности $1/a$ точно такая же, как для параллельных прямолинейных ступеней роста с расстоянием a **. Поэтому уравнения (2.371), (2.372) и (2.373) или (2.408) справедливы также для винтовых дислокаций. Следовательно, плотность тока

$$i = i_0 \left[e^{\frac{azF}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-a)zF}{RT} \eta} \right] \cdot \frac{\lambda_0}{2\pi r_0} \cdot \text{th} \left(\frac{2\pi r_0}{\lambda_0} \right) \quad (2.425)$$

где $\lambda_0 = \sqrt{zFDc/i_0} \cdot e^{-azF\eta/2RT}$ и $r_0 = \varrho_0$ — радиус поверхностного зародыша.

Согласно этому уравнению, плотность тока не зависит от числа винтовых дислокаций, приходящихся на единицу поверхности. Величины λ_0 и r_0 зависят от перенапряжения.

Если скорость роста ступени v по всем кристаллографическим ориентациям не одинакова, то, согласно Бартону, Кабрере и Франку¹⁸⁵, образуются многоугольные спирали. При этом уравнение (2.425) изменяется незначительно.

Однако существенные количественные отклонения от уравнения (2.425) возникают при наличии группы винтовых дислокаций. В этом случае при расчетах нужно учитывать, что расстояние будет вычисляться по уравнению $a = 4\pi r_0/n$ (где n — число винтовых дислокаций в группе). Общее расстояние между центрами этих групп должно быть¹⁸⁵ меньше $2\pi r_0$. Тогда в уравнение (2.425) вместо $2\pi r_0$ нужно подставить $2\pi r_0/n$. При определенных условиях спирали роста различных винтовых дислокаций

* Бартон, Кабрера и Франк¹⁸⁵ рассматривают математически более сложную спираль, для которой нормальная скорость лучше соответствует приближенному уравнению (2.424) для v .

** Для поверхности круга радиуса R общая длина всех концентрических круговых линий, отстоящих друг от друга на a , $L = (2\pi R/2) (R/a) = \pi R^2/a$, т. е. равна площади круга, деленной на a .

одной группы могут располагаться плотно, так что образуется ступень спиральной формы, видимая под микроскопом.

Омическая поляризация при локальноограниченном ходе реакции перехода. При параллельных ступенях роста, которые возникают в случае электрокристаллизации через винтовые дислокации, и при замедленной поверхностной диффузии с круговой симметрией у отдельных полукристаллических положений устанавливаются различные локальные плотности тока. Возможно, что ток при этом сильно концентрируется в непосредственной близости к ступеням роста или полукристаллическим положениям, что вызывает повышенное омическое падение напряжения в электролите вблизи этих участков поверхности. Лоренц⁹ впервые указал на этот эффект и оценил его величину.

Для наиболее вероятного случая роста или растворения кристаллов через винтовые дислокации с параллельными ступенями роста при оценке порядка величины омического падения напряжения в электролите нужно исходить из распределения линий тока вокруг линий роста, как осей с цилиндрической симметрией. Если глубина проникновения поверхностной диффузии λ_0 мала по сравнению с расстоянием между линиями роста $2x_0$, т. е. $\lambda_0 \ll x_0$, то при оценке омического сопротивления $R_{\text{ом}}^*$ нужно рассматривать приближенно распределение линий тока с цилиндрической симметрией на глубину x_0 при постоянной плотности тока (i_0) на поверхности шириной $2\lambda_0$ и длиной $L = 1/2 x_0$. Тогда, согласно уравнению (2. 615), омическое сопротивление электролита на линиях роста длиной L (см/см²) на единицу площади

$$\Delta R_{\text{ом}} = R_{\text{ом}}^* = \frac{x_0}{\kappa} \cdot \ln \frac{x_0}{\lambda_0} \quad (2. 426)$$

Помимо омического падения напряжения $\eta_{\text{ом}}$, которое и так возникает при равномерном распределении плотности тока (например, вследствие растворения или осаждения ад-атомов) на электроде, должно еще устанавливаться аддитивное омическое падение напряжения $\eta_{\text{ом}}^*$, которое можно объяснить повышением сопротивления $\Delta R_{\text{ом}} = R_{\text{ом}}^*$ непосредственно у ступеней роста вследствие концентрирования линий тока. Величина $\eta_{\text{ом}}^*$ вычисляется из повышения сопротивления $R_{\text{ом}}^*$ и усредненной по всей поверхности плотности тока i

$$\eta_{\text{ом}}^* = i R_{\text{ом}}^* = \frac{i}{\kappa} \cdot x_0 \cdot \ln \frac{x_0}{\lambda_0} \quad (2. 427)$$

или, используя уравнение (2. 373) для i

$$\eta_{\text{ом}}^* = \frac{\lambda_0}{\kappa} \cdot i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot \ln \frac{x_0}{\lambda_0} \quad (2. 428)$$

Так как значение логарифмического множителя $\ln(x_0/\lambda_0)$ даже в крайних случаях, соответствующих $2,7 < x/\lambda_0 < 2 \cdot 10^4$, заключено между 1 и 10, то $\eta_{\text{ом}}^*$ принимает значение, которое отвечает омическому падению напряжения $\eta_{\text{ом}}$ при равномерном распределении плотности тока в слое электролита толщиной от x_0 до $10x_0$. Из этой оценки можно видеть, что $\eta_{\text{ом}}^*$ в сравнении с $\eta_{\text{ом}}$ должно быть очень небольшим * и едва ли будет составлять более 0,1% от $\eta_{\text{ом}}$.

При поверхностной диффузии вокруг мест роста с круговой симметрией можно аналогично оценить $R_{\text{ом}}^*$ и $\eta_{\text{ом}}^*$. Приняв для простоты, что растворение или выделение металла происходит равномерно через реакцию перехода на круглых участках радиуса λ_0 вокруг мест роста, $R_{\text{ом}}^*$ приближенно можно определить по уравнению (2. 618) для распределения тока в электролите вокруг места роста со сферической симметрией. Доля поверхности, через которую, согласно этому предположению, протекает ток, равна $\pi\lambda_0^2 n_h$ (где n_h — число мест роста на 1 см^2). Тогда, используя уравнение (2. 618), получим

$$R_{\text{ом}}^* = \frac{1}{\pi\lambda_0^2 n_h} \cdot \frac{\lambda_0}{\kappa} \quad (2. 429)$$

Для омического падения напряжения $\eta_{\text{ом}}^*$, которое возникает дополнительно при концентрировании линий тока, можно написать

$$\eta_{\text{ом}}^* = \frac{i}{\pi\lambda_0 n_h \kappa} \quad (2. 430)$$

Используя уравнения (2. 399) и (2. 400), получают

$$\eta_{\text{ом}}^* = \frac{\lambda_0}{\kappa} \cdot i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{2}{\gamma} \cdot \frac{\lambda_0}{r_0}\right)} \quad (2. 431)$$

Порядок величины $\eta_{\text{ом}}^*$ имеет несколько более широкие пределы по сравнению с равномерным распределением линий тока у поверхности электрода. Если осаждение или растворение металла происходит только на части поверхности $q = \pi\lambda_0^2 n_h$, то $\eta_{\text{ом}}^* = (i/q)\lambda_0/\kappa$. При $q = 0,01$ и $\lambda_0 = 10^{-6} \text{ см}$ $\eta_{\text{ом}}^* = 1 \text{ мв}$, а при $q = 10^{-4}$ и $\lambda_0 = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-4} \text{ м}$ $\eta_{\text{ом}}^* = 10 \text{ мв}$, если $i = 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

* На практике расстояние капилляра Луггина — Габера едва ли можно сделать меньше $d = 0,1 \text{ мм} = 10^{-2} \text{ см}$. Величина x_0 должна иметь порядок $0,1 \text{ мм} = 10^{-3} \text{ см} = 1000 \text{ А}$. При $i_0 = 1 \text{ а/см}^2$, $\kappa = 0,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $x_0 = 10^{-5} \text{ см}$ и $x_0/\lambda_0 = 10$ $\eta_{\text{ом}}^*$ составляет, согласно уравнению (2. 427), $0,2 \text{ мв}$, в то время как $\eta_{\text{ом}}$ будет иметь величину от 100 до 1000 мв.

Если осаждение или растворение металла состоит в реакции перехода непосредственно на ступенях или местах роста, то должны наблюдаться существенно большие омические падения напряжения $R_{\text{ом}}^*$, так как при этом ток сужается на ступенях или полукристаллических положениях намного сильнее по сравнению с замедленной поверхностной диффузией.

При прямом протекании реакции перехода $a \rightleftharpoons b$ (см. рис. 103), т. е. электролит \rightleftharpoons ступень роста для определения $\eta_{\text{ом}}^*$ в уравнение (2. 427) вместо глубины проникновения поверхностной диффузии λ_0 нужно подставить половину атомного расстояния между поверхностными атомами $d = 1/2\sqrt{N}$ (где N — число поверхностных атомов на 1 см^2). Несмотря на это, увеличение $\eta_{\text{ом}}^*$ по сравнению с переходом $a \rightleftharpoons b \rightleftharpoons c$ (см. рис. 103) невелико, так как λ_0 или d оказывают лишь слабое влияние на логарифмический множитель в уравнении (2. 427) *.

В случае осаждения и растворения непосредственно на полукристаллических положениях, т. е. при реакции перехода $a \rightleftharpoons c$ (см. рис. 103 и 110) в уравнение (2. 430) опять-таки вместо λ_0 нужно подставить половину расстояния между поверхностными атомами $d = 1/2\sqrt{N}$. Поэтому из уравнения (2. 430) следует

$$\eta_{\text{ом}}^* = \frac{2i}{\pi \sqrt{N} \kappa} \cdot \frac{N}{n_h} \quad (2. 432)$$

При $i = 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$, $\kappa = 0,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $N = 10^{15}$ атомов в 1 см^2
 $\eta_{\text{ом}}^* = 2 \cdot 10^{-8} \cdot N/n_h \text{ в}.$

При $N/n_h < 10^5$ и $i = 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ $\eta_{\text{ом}}^* > 1 \text{ мв}.$ Следовательно, здесь может возникнуть $\eta_{\text{ом}}^*$ заметной величины.

в) Кристаллизация с образованием зародышей

При низких анодных и катодных перенапряжениях растворение и осаждение металлов на реальных кристаллах осуществляется через винтовые дислокации. При этом места роста возникают постоянно. Однако при более высоких перенапряжениях наряду с осуществлением механизма роста через винтовые дислокации появляется возможность образования поверхностных зародышей, что приводит к повышению концентрации ионов металла на ступенях роста и полукристаллических положениях, а значит, и к дальнейшему повышению скорости обмена. Анодные поверхностные зародыши будут пустотами глубиной в один атомный слой.

* При $x_0 = 10^{-5} \text{ см}$ и $\lambda_0 = 10^{-6} \text{ см}$ $\ln(x_0/\lambda_0) = 2,3.$

При $d = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ $\ln(x_0/d) = 6,5.$ В этом случае при $i = 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и $\kappa = 0,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ $\eta_{\text{ом}}^* = 0,65 \text{ мв}.$

Скорость образования зародышей. Представления об образовании поверхностных и пустотных зародышей в системе кристалл — паровая фаза можно распространить на электрод металл/ионы металла так, как это сделано у Эрдей-Груза и Фольмера¹⁰. По Брандесу¹⁹⁵, парциальное давление p над поверхностными зародышами превышает давление насыщенных паров p_∞ над бесконечно большим кристаллом. С другой стороны, давление паров p , при котором полостный зародыш находится в равновесии с газовой фазой, меньше, чем p_∞ . Здесь встречаются такие же соотношения, как и в случае давления паров над маленькими каплями или в маленьких пузырьках пара, которые описываются уравнением Томсона.

Для энергетического состояния одного поверхностного зародыша существенна граничная энергия ступеней. Атомы в ступенях связаны значительно слабее поверхностных атомов в поверхности. Можно поэтому определить свободную граничную энергию q в эргах на сантиметр ступени роста в полном соответствии с поверхностной энергией (поверхностным натяжением). С помощью величины q можно вычислить парциальное давление пара p , с которым находится в равновесии круглый поверхностный зародыш (пустотный зародыш радиуса r *).

Обратимую работу dG , которая необходима для переноса dn молей вещества из состояния макрокристалла к данному зародышу радиуса r , по Брандесу¹⁹⁵, можно вычислить либо через энергию парообразования, либо непосредственно через энергию образования твердой фазы. Приравнивание обеих энергий dG приводит к соотношению для давления пара:

$$dG = dnRT \ln \frac{p}{p_\infty} \quad (2.433)$$

При переносе dn молей в зародыш его радиус увеличится на dr , а объем — на dU . Поэтому $dG = \rho dU$. Если через A ($\text{см}^2/\text{моль}$) обозначить площадь, которую занимает один моль в моноатомном слое, то поверхностный зародыш содержит $n = \pi r^2/A$ молей и объем $U = 2\sqrt{\pi A n}$ при $r = \sqrt{nA/\pi}$. При $dU = \sqrt{\pi A/n} dn = (A/r) dn$

$$dG = \rho dU = \frac{\rho A}{r} dn \quad (2.434)$$

Приравнивая уравнения (2.433) и (2.434), получим уравнение, выведенное Брандесом¹⁹⁵

$$RT \ln \frac{p}{p_\infty} = \pm \frac{\rho A}{r_3} \quad (2.435)$$

* Это только лабильное равновесие.

Положительный знак применяется в случае поверхностного зародыша, отрицательный — пустотного зародыша. Отношение p/p_∞ характеризует перенасыщение или недонасыщение. Свободная граничная энергия ρ представляет собой половину энергии связи первых соседних атомов, отнесенной к числу атомов в одной ступени длиной 1 см. Поэтому ρ составляет примерно $1/6$ теплоты испарения¹⁹⁶, если учесть только силы между соседними атомами*.

Поверхностные зародыши большего радиуса $r > r_3$ разрастаются в плоскость решетки, а с меньшим радиусом $r < r_3$ исчезают. Величина зародыша, определяемая уравнением (2. 435), соответствует величине «критического зародыша» и в дальнейшем также будет называться «зародышем», который имеет 50%-ую вероятность как роста, так и исчезновения. Отсюда следует, что равновесие, отражаемое уравнением (2. 435), лабильное и при малейших отклонениях это состояние не восстанавливается.

Перенасыщение (недонасыщение) p/p_∞ при равновесии кристалл — пар или кристалл — раствор, согласно Эрдей-Грузу и Фольмеру¹⁰, для электрода металл/ионы металла должно входить в выражение перенапряжения следующим образом:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{p_\infty} \quad (2. 436)$$

Поэтому радиус поверхностного зародыша r_3 должен зависеть от перенапряжения, что и получается при подстановке уравнения (2. 436) в уравнение (2. 435)

$$r_3 = \frac{\rho A}{zF |\eta|} \quad (2. 437)$$

Критический зародыш может образовываться только при последовательном осаждении (растворении) атомов, начиная с одного единственного ад-атома или пустого места в плоскости решетки. Однако меньший зародыш с $r < r_3$ при давлении пара p [ур. (2. 435)] или перенапряжении η [ур. (2. 437)] термодинамически невозможен. Только когда благодаря статистическим

* Для атомного объема $10-20 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $A \approx 5 \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. При электрохимическом равновесии металл — электролит энергия растворения одного моля должна составлять около $10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (теплота Пельтье, § 12). Поэтому ρ будет иметь порядок величины $\rho \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-1}$. Этому значению соответствует поверхностная энергия около $\sigma = 500 \text{ эрг} \times \text{см}^{-2}$. При этом радиус поверхностного или пустотного зародыша должен примерно составить $r \approx 40/\ln(p/p_\infty)$

отклонениям образуется зародыш с $r = r_3$, он может расти. Подобные явления статистических отклонений можно рассматривать с помощью обращения соотношения Больцмана для энтропии

$$\Delta S_3 = S_3 - S = k \ln \frac{W_3}{W} \quad (2.438)$$

В течение более длительного периода времени при катодном образовании поверхностных зародышей будут возникать самые различные комбинации (число W) ад-атомов на поверхности. Критическому поверхностному зародышу соответствует относительно меньшее число атомов (число W_3). Тогда величина $w_3 = W_3/W$ представляет собой вероятность образования поверхностного зародыша, описываемую уравнением (2.438). При анодном образовании пустотных зародышей нужно рассматривать комбинации «пустых мест» в компактной плоскости решетки поверхности.

Для образования зародыша необходима обратимая работа образования $\Delta G_3 = A_3$. При этом зародыш образуется из очень малого числа молей n_3 . Для выделения n_3 молей газа при давлении p_∞ в виде компактного кристаллического материала на бесконечно большом кристалле $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$. Для выделения n_3 молей газа при давлении p в виде зародыша $A_3 = \Delta G_3 = \Delta H - T(\Delta S + \Delta S_3) = -T \Delta S_3$. Здесь ΔS_3 — локальное уменьшение энтропии, обусловливаемое статистическими отклонениями. Согласно Фольмеру и Веберу¹⁹⁷, статистическая вероятность образования зародыша на основании уравнения (2.438) определяется выражением

$$w_3 = e^{\frac{\Delta S_3}{k}} = e^{-\frac{A_3}{kT}} \quad (2.439)$$

Несмотря на то что A_3 относится к многоатомному зародышу, в уравнении (2.439) можно использовать константу Больцмана.

Работа образования зародыша A_3 — это обратимая работа, которая затрачивается при выделении n_3 молей газа при давлении $p > p_\infty$ в виде зародыша с радиусом r_3 . Сначала нужно $n_3 = \pi r_3^2/A$ молей газа расширить, изменив давление от p до p_∞ , с освобождением обратимой энергии:

$$-n_3 RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty} = -\frac{\pi r_3^2}{A} RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty} = -\pi r_3^2 q \quad (2.440)$$

Для последующего образования зародыша необходима граничная энергия $2\pi r_3 q$, так что, по Брандесу¹⁹⁵, общая работа образования зародыша будет

$$A_3 = 2\pi r_3 q - \pi r_3^2 q = \pi r_3 q \quad (2.441)$$

Отсюда, согласно Эрдей-Грузу и Фольмеру¹⁰, для работы образования зародыша при электрохимическом процессе

$$A_3 = \frac{\pi Q^2 A}{zF |\eta|} \quad (2.442)$$

Для образования пустотного зародыша справедливо такое же соотношение. В этом случае для испарения n_3 молей газа при давлении p_∞ требуется обратимая работа $2\pi r_3 Q$, из которой нужно вычесть работу $\pi r_3 Q$, освобождающуюся при расширении n_3 молей газа с изменением давления до $p < p_\infty$.

Согласно Эрдей-Грузу и Фольмеру¹⁰, число зародышей N , образующихся на $см^2$ поверхности в 1 сек, с учетом уравнения (2.439)

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{A_3}{kT}} \quad (2.443)$$

В этом уравнении значительную трудность представляет вычисление константы N_0 . Для образования поверхностных зародышей из паровой фазы Каишев и Странский^{200, 201}, а также в более совершенном виде Бекер и Дёринг²⁰² рассмотрели коэффициент пропорциональности N_0 с кинетических позиций, пренебрегая поверхностной диффузией. По данным Бекера и Дёринга²⁰², N_0 по порядку величины равен числу соударений с поверхностью из кинетической теории газов.

Следуя Эрдей-Грузу и Фольмеру¹⁰, при электрохимических условиях после подстановки работы образования зародыша A_3 из уравнения (2.442) в уравнение (2.443) для зависимости скорости образования зародышей N ($см^{-2} \cdot сек^{-1}$) от перенапряжения η получится

$$N = N_0 e^{-\frac{\pi Q^2 A}{kT z F |\eta|}} \quad (2.444)$$

Вермилья¹⁸⁷ также вывел аналогичное соотношение для скорости образования зародышей*. Так как N_0 специально не выводится для электрохимического процесса, то по аналогии с результатами Бекера и Дёринга²⁰² нужно принять, что N_0 должен быть связан с частотой обмена мест ад-атомов или даже быть ему равным. Если последнее верно, то приближенно**

* В уравнение, приведенное Вермилья¹⁸⁷, вместо RT нужно подставить kT . Фактор частоты оценивается в $B = 10^{30} см^2 \cdot сек^{-1}$.

** Для атомов на поверхности, которые связаны не как ад-атомы с соседними атомами, а прочнее, уравнение (2.445) является только приближением.

для образования поверхностных зародышей при учете только поверхностной диффузии вместо N_0 нужно было бы подставить

$$N_0 = N_A c_{ад} \frac{2D}{a^2} = N_A \bar{c}_{ад} \frac{2D}{a^2} e^{-\frac{zF}{RT} \eta} \quad (2.445)$$

Здесь $c_{ад}$ — концентрация ад-атомов при перенапряжении η , моль·см⁻²; D — коэффициент поверхностной диффузии, см²·сек⁻¹; a — величина скачка (т. е. расстояние между двумя местами роста).

Если бы имел место обмен ад-атомов по реакции перехода с электролитом, то возникла бы еще частота смены мест N'_0 , величину которой можно было бы найти из плотности тока обмена i_0

$$N'_0 = \frac{N_A}{zF} \cdot i_0 e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta} \quad (2.446)$$

При $c_{ад} = 10^{-11}$ моль·см⁻² = 6·10¹² ад-атомов·см⁻² ≈ 0,5% покрытия, $D = 10^{-6}$ см²·сек⁻¹ и $a = 3\text{Å}$ величина $N_0 = 10^{22}$ см⁻²·сек⁻¹. Порядок величины N'_0 существенно меньше, т. е. $N'_0 = 6 \cdot 10^{23} \cdot i_0 / 10^5 = 6 \cdot 10^{18} \cdot i_0$ см⁻²·сек⁻¹, если плотность тока обмена i_0 выразить в а·см⁻². Вермилья¹⁹⁸ получил для N величину около 10²⁰ см⁻²·сек⁻¹.

Обзор теорий образования зародышей в основном при равновесии с газовой фазой дан Фольмером¹⁹⁹, Кнаке и Странским¹¹ и Бартоном, Кабрерой и Франком¹⁸⁴.

Разрастание поверхностных зародышей. Для скорости электрохимического осаждения и растворения металлов, помимо частоты образования поверхностных зародышей, существенное значение имеет разрастание образовавшихся зародышей по всей поверхности. Приводимые здесь рассуждения в равной мере справедливы и для анодных, и для катодных процессов.

Вначале необходимо сделать упрощающее предположение, что в момент времени $t = 0$ имеется совершенно плоская поверхность без ступеней и полукристаллических положений. На этой поверхности один за другим образуются поверхностные зародыши (пустотные зародыши) критической величины, которые затем разрастаются в радиальном направлении, так что через определенное время образуется (катодно) или растворяется (анодно) целый моноатомный слой. Для простоты нужно принять, что радиальная скорость v , с которой увеличивается поверхностный зародыш (пустотный зародыш) не зависит от радиуса зародыша и направления. Следовательно, круглый зародыш должен разрастаться с постоянной радиальной скоростью v . Это предположение выполняется тогда, когда радиус r велик по сравнению с глубиной проникновения поверхностной диффузии λ_0

(ур. 2. 367). Тогда скорость v будет описываться уравнением (2. 376)

$$v = \frac{2\lambda_0}{zF c_0} \cdot i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 447)$$

Образовавшийся к моменту времени τ поверхностный зародыш имеет радиус $r = v(t - \tau)$ и поверхность $\pi v^2(t - \tau)^2$. При скорости образования зародышей N ($\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) в момент τ в интервал времени $d\tau$ будет образовываться $N d\tau$ новых зародышей, которые в сумме дадут прирост поверхности (без перекрывания)

$$dq = N\pi v^2(t - \tau)^2 d\tau \quad (2. 448)$$

В общем случае необходимо еще учесть, что круговые поверхности различных разрастающихся зародышей перекрываются. Если к моменту времени t прирост поверхности всех разросшихся зародышей составит $q(t)$, причем большая или меньшая часть круговых поверхностей зародышей уже должна перекрываться, то вероятность того, что прирост поверхности dq по уравнению (2. 448) находится на том участке поверхности, который еще несет первоначальный слой атомов, будет равна $1 - q(t)$. Тогда с учетом перекрывания всех круглых зародышевых поверхностей вместо уравнения (2. 448) нужно взять соотношение

$$dq = N\pi v^2(1 - q)(t - \tau)^2 d\tau \quad (2. 449)$$

Здесь dq — прирост поверхности зародышей к моменту времени t , которые образуются в интервале времени от τ до $\tau + d\tau$.

Общее увеличение поверхности $q(t)$ получается интегрированием уравнения (2. 449) от $\tau = 0$ до $\tau = t$

$$\int_0^q \frac{dq}{1 - q} = \pi N v^2 \int_0^t (t - \tau)^2 d\tau \quad (2. 450)$$

$$\ln(1 - q) = -\frac{\pi}{3} N v^2 t^3$$

Следовательно, разрастание поверхностных зародышей при постоянстве скорости образования зародышей N ($\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) и радиальной скорости разрастания v ($\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$) и при учете перекрывания круговых поверхностей растущих зародышей можно представить уравнением

$$q(t) = 1 - e^{-\frac{\pi}{3} N v^2 t^3} \quad (2. 451)$$

Во время разрастания нового атомного слоя на него будет наслаиваться другой атомный слой с образованием зародышей.

Точно также в разрастающихся пустотных зародышах будут образовываться новые пустотные зародыши, которые тоже разрастаются. После анодного растворения плоскости решетки $n = 0$ с соответствующей задержкой будут растворяться одна за другой плоскости $n = 1$, $n = 2$ и т. д. Аналогично должен протекать процесс при последовательном осаждении слоев $n = 1$, $n = 2$ и т. д. Если предположить вначале, что временной закон $q_n(t)$ образования или растворения плоскости решетки n известен, то с помощью уравнения (2. 451) можно дать временной закон $q_{n+1}(t)$ для следующей плоскости решетки. На доле поверхности n -ной плоскости

$$dq_n = \frac{\partial q_n(\tau)}{\partial t} d\tau = q'_n(\tau) d\tau$$

которая образуется за время от τ до $\tau + d\tau$, согласно уравнению (2. 451), за время от τ до t образуется $\left[1 - e^{-(\pi/3) Nv^2 (t-\tau)^2}\right]$ часть $(n+1)$ -ной плоскости решетки. Следовательно

$$dq_{n+1} = q'_n(\tau) \cdot \left[1 - e^{-\frac{\pi}{3} Nv^2 (t-\tau)^2}\right] d\tau \quad (2. 452)$$

Прирост $q_{n+1}(t)$ к моменту времени t получается интегрированием уравнения (2. 452) от $\tau = 0$ до $\tau = t$

$$q_{n+1}(t) = \int_0^t q'_n(\tau) \cdot \left[1 - e^{-\frac{\pi}{3} Nv^2 (t-\tau)^2}\right] d\tau \quad (2. 453)$$

После снятия или осаждения нескольких атомных слоев $n \gg 1$ при растворении или осаждении одного атомного слоя образуется поверхность, описываемая предельной функцией

$$q(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} q_n(t - n\tau_0) \quad (2. 454)$$

Для осаждения (растворения) каждого атомного слоя нужно время τ_0

$$\tau_0 = \frac{\beta}{(Nv^2)^{1/3}} \quad (2. 455)$$

Коэффициент β будет приблизительно равен $\beta \approx 1$. Предельная функция $q(t)$ определяется интегральным уравнением *

$$q(t - \tau_0) = \int_{-\infty}^t q'(\tau) \cdot \left[1 - e^{-\beta^2 \left(\frac{t-\tau}{\tau_0}\right)^2}\right] d\tau \quad (2. 456)$$

* Точного решения математической проблемы еще нет.

Изменение поверхности при растворении или осаждении атомного слоя [по уравнению (2. 453)] показано на рис. 112. Для пояснения процесса растворения на рис. 112 необходимо выбрать специальный момент времени. Первый атомный слой снят уже до остатка около $3 \cdot 10^{-9}$ части поверхности. От второго атомного слоя есть еще небольшой участок АВ, от третьего атомного слоя остается еще свободным большой участок ВС. В четвертом атомном слое свободен участок СД; участок ДЕ соответствует пустот-

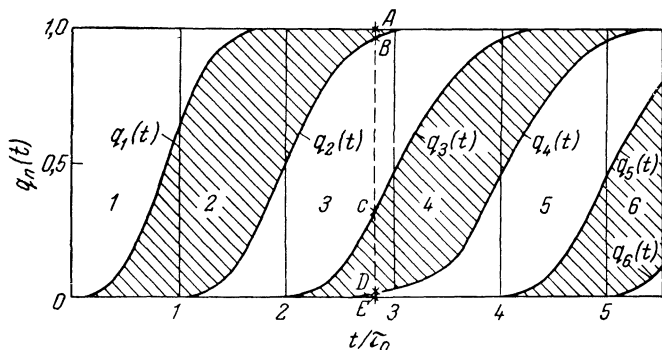


Рис. 112. Временной ход осаждения (катодный процесс) или растворения (анодный процесс) первых (до 6) атомных слоев при образовании поверхностных зародышей (пустотных зародышей) по уравнению (2. 453). Ориентировочный ход точно не вычислялся, единица времени $\tau_0 = \beta / (Nv^2)^{1/2}$.

ным зародышам в четвертом атомном слое и поэтому он уже является свободной частью пятого атомного слоя. Пустотный зародыш в пятом атомном слое $q_5(t)$ еще едва намечается.

Соотношение ток — напряжение. Плотность тока i можно оценить по времени τ_0 (ур. 2. 455), которое необходимо для растворения или осаждения одного монослоя *. Если Q — количество электричества на $см^2$ монослоя **, то среднее значение плотности тока

$$|i| = \frac{Q}{\tau_0} = \frac{Q}{\beta} (Nv^2)^{1/2} \quad (2. 457)$$

Скорость образования зародышей N , согласно уравнениям (2. 444) и (2. 445), зависит от перенапряжения

$$N \sim e^{+\frac{zF}{RT} |\eta|} \cdot e^{-\frac{\pi Q^2 A}{kTzF |\eta|}} \quad (2. 458)$$

* Плотность тока i можно только оценить, так как точного математического решения еще нет.

** Q равно примерно 10^{-3} $к \cdot см^{-2}$.

Скорость разрастания зародышей v , согласно уравнениям (2. 376) или (2. 447) и (2. 367), зависит от перенапряжения следующим образом:

для анодного процесса

$$v \sim e^{\frac{\alpha z F}{2RT} \eta} \quad (2. 459a)$$

для катодного процесса

$$v \sim e^{-\frac{(1-\alpha/2) z F}{RT} \eta} \quad (2. 459б)$$

После подстановки значений N и v в уравнение (2. 457) для зависимости плотности тока i от перенапряжения при $\eta > RT/zF$ получают

$$\ln |i| = A + B \frac{zF}{RT} |\eta| - \frac{E_3}{|\eta|} \quad (2. 460)$$

для анодного процесса

$$B = (1 + \alpha)/3$$

для катодного процесса

$$B = (3 + \alpha)/3$$

$$E_3 = \pi Q^2 A / 3kTzF$$

Последний член $-E_3/|\eta|$ соответствует зависимости логарифма плотности тока от перенапряжения, данной Эрдей-Грузем и Фольмером¹⁰, а также Вермилья¹⁸⁷. Плотность тока, определяемая уравнением (2. 460), представляет собой только ту часть плотности тока, которая возникает в результате образования поверхностных и пустотных зародышей. При более низких перенапряжениях плотностью тока, вычисленной по уравнению (2. 460), можно полностью пренебречь по сравнению с той долей плотности тока, которая протекает благодаря наличию винтовых дислокаций.

При достаточно больших скоростях образования зародышей должна получиться другая простая предельная функция для i . Для растворения или осаждения монослоя необходимо время около τ_0 (ур. 2. 455). За это время зародыши разрастаются до радиуса $r = \tau_0 v$. Если этот максимальный радиус по сравнению с глубиной проникновения поверхностной диффузии еще мал: $r = \tau_0 v < \lambda$, то можно считать покрытие поверхности ад-атомами практически равномерным с равновесной концентрацией $\bar{c}_{ад}$. Согласно уравнению (2. 455), максимальный радиус зародыша $r = (v/N)^{1/3}$. Наконец, при достаточно большой скорости образования зародыша N величина i превращается в простую плотность тока перехода

$$i = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 461)$$

для $r < \lambda_0$

Предельная функция при $r < \lambda_0$ будет достигнута тогда, когда к моменту времени $\tau_0 = Q/i$ (Q — количество электричества для монослоя $\approx 10^{-3}$ $\kappa \cdot \text{см}^{-2}$) образуется зародышей больше, чем $1/\pi\lambda_0^2$. Эта оценка подразумевает такую скорость образования зародышей

$$N > \frac{i}{\pi\lambda_0^2 Q} \quad (2.462)$$

которая в общем отвечает довольно большому числу зародышей (λ_0 около $100 \text{ \AA} = 10^{-6} \text{ см}$).

Тем не менее это предельное значение плотности тока должно достигаться примерно при $|\eta| \approx 0,05 E_3$ с $N_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Порядок величины E_3 , согласно уравнению (2.460), с $A = 5 \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $q = 2 \cdot 10^{-5} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-1}$ составляет * 1 в, так что можно ожидать достижения предельного значения i во всяком случае при $\eta = 100 - 150 \text{ мв}$.

Плотность тока обмена i_0 в уравнении (2.461) должна иметь величину, которая определяется измерениями вскоре после включения тока до того как существенно изменится концентрация ад-атомов.

г) Образование трехмерных зародышей

Эрдей-Груз и Фольмер¹⁰ вывели (тем же путем, что и для двухмерных зародышей) уравнение зависимости скорости образования трехмерных зародышей, т. е. новых кристаллитов, от перенапряжения. Давление паров над трехмерным зародышем можно выразить уравнением Томсона для маленьких капель

$$RT \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma v}{r} \quad (2.463)$$

Согласно Эрдей-Грузу и Фольмеру¹⁰, при электрохимическом процессе уравнение (2.436) принимает вид $\eta = (RT/zF) \ln(p/p_\infty)$, так что радиус «критического зародыша», который с 50%-ной вероятностью растет дальше или дальше растворяется, определяется по уравнению

$$r_3 = - \frac{2\sigma v}{zF\eta} \quad (2.464)$$

где σ — поверхностное натяжение, $\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2}$; v — мольный объем **, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

* См. примечание на стр. 345.

** При $\sigma = 500 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, $v = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ порядок величины $r_3 = 10^{-8}/\eta \text{ см} = 1 \text{ \AA}/\eta$, если η измерять в вольтах.

Обратимая работа образования трехмерного зародыша A_3 , по Фольмеру и Веберу¹⁹⁷, а также Брандесу¹⁹⁵, находится точно так же, как и для двухмерного зародыша. Сначала нужно расширить $n_3 = (4/3) \pi r_3^3 / v$ моль газа, изменив давление от p до p_∞ ; при этом освобождается обратимая работа — $(8/3) \pi r_3^2 \sigma$ [после использования ур. (2.463)]. После этого должен образоваться зародыш с поверхностью $4\pi r_3^2$, для чего необходима энергия $4\pi r_3^2 \sigma$. Следовательно, обратимая работа образования зародыша A_3 складывается из двух частей

$$A_3 = 4\pi r_3^2 \sigma - \frac{8}{3} \pi r_3^2 \sigma = \frac{4}{3} \pi r_3^2 \sigma \quad (2.465)$$

После подстановки из уравнения (2.464) получается уравнение для обратимой работы образования зародыша A_3 при электрохимическом осаждении, выведенное Эрдей-Грузом и Фольмером¹⁰:

$$A_3 = \frac{16\pi\sigma^3 \cdot v^2}{3z^2 \cdot F^2 \cdot \eta^2} \quad (2.466)$$

Скорость образования зародышей N можно оценить путем обращения статистической формулы Больцмана для энтропии. Трехмерные зародыши также могут образовываться только в результате явления статистических колебаний, которые связаны с временным локальным снижением энтропии. Следуя Фольмеру и Веберу¹⁹⁷ и Эрдей-Грузу и Фольмеру¹⁰, можно написать

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{E_3^2}{\eta^2}} \quad (2.467)$$

$$\text{для } E_3 = (4v/zF) \cdot \sqrt{\pi\sigma^3/3kT}$$

Следовательно, скорость образования трехмерных зародышей должна зависеть от перенапряжения по уравнению *

$$\ln N = \ln N_0 - \frac{E_3^2}{\eta^2} \quad (2.468)$$

Каишев и Странский^{200, 201} и более строго Бекер и Дёринг²⁰² приводят кинетическое рассмотрение величины N_0 **.

Каишеву с сотрудниками²⁰³ удалось экспериментально подтвердить уравнение (2.468) при осаждении Hg, Ag и Pb на Pt (см. § 164).

* Порядок величины E_3 при $\sigma = 500$ эрг/см² и $v = 10$ см³/моль составляет около 2 в.

** См. обзоры^{11, 199}.

§ 77. Импеданс кристаллизации

Если через электрод металл/ионы металла пропускать переменный ток плотностью $i = I \sin(\omega t + \delta)$, то потенциал электрода будет колебаться с той же частотой

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \eta_0 \sin \omega t \quad (2.469)$$

При этом предполагается, что амплитуда перенапряжения η_0 достаточно мала (примерно $\eta_0 \leq 5$ мВ). Это достигается подбором амплитуды тока I . Плотность тока как и при перенапряжениях диффузии и реакции, имеет сдвиг по фазе; поэтому если справедливо уравнение (2.469), то

$$i = \frac{\eta_0}{R_K} \cdot \sin \omega t + \eta_0 \omega C_K \cdot \cos \omega t \quad (2.470)$$

где R_K — сопротивление кристаллизации, параллельно которому включена емкость кристаллизации (C_K)^{*}.

Поэтому обратную величину импеданса кристаллизации можно выразить в комплексном виде

$$\frac{1}{Z_K} = \frac{1}{R_K} + j\omega C_K \quad (2.471)$$

$$\text{при } j = \sqrt{-1}$$

а) Замедленность поверхностной диффузии

Необходимо в отдельности обсудить различные виды замедленных стадий. Вначале нужно предположить, что вхождение ад-атомов в ступени роста (и места роста) и выход происходит совершенно беспрепятственно. Поэтому концентрация ад-атомов непосредственно у ступеней и при прохождении тока остается $c_{ад} = \bar{c}_{ад}$. Напротив, диффузия ад-атомов по поверхности и переход ад-атомов через двойной электрический слой должны протекать замедленно. Вновь необходимо рассмотреть параллельные ступени роста на расстоянии друг от друга $2x_0$, как это должно быть при спиральном росте.

Лоренц¹⁶⁶ вывел уравнение для импеданса кристаллизации Z_K как функцию частоты ω , плотности тока обмена i_0 , коэффициента поверхностной диффузии D и расстояния между параллельными ступенями роста. Флейшман и Фёрск¹⁸⁸ также вывели эту

* Импеданс диффузии и реакции рассмотрен в § 62 и 72, а также в § 81 для последовательно включенных омической и емкостной компонент. Здесь математически дан разбор параллельного включения. Параллельное включение можно пересчитать на идентичное последовательное включение.

зависимость Z_K в другой математической форме, которая идентична результату, полученному Лоренцом¹⁶⁶. Кроме того, эти авторы разобрали колебательный процесс с помощью разложения в ряд. В обоих случаях результат представлен в менее наглядной и более сложной форме, чем у Лоренца, так что разделение на омическую и емкостную компоненты не очевидно.

Согласно уравнению (2. 380), в качестве обобщенного дифференциального уравнения для концентрации ад-атомов $c(x, t)$ используется расширенный второй закон Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{i_0 c}{zF\bar{c}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_0 \sin \omega t} + \frac{i_0}{zF} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_0 \sin \omega t} \quad (2. 472)$$

с применением заданного перенапряжения $\eta = \eta_0 \sin \omega t$ по уравнению (2. 469). Интегрирование в такой общей форме едва ли возможно, но и не представляет здесь интереса. Так как амплитуда перенапряжения $\eta_0 \ll RT/zF$, то можно ограничиться линейными членами разложения экспоненциальной функции в степенной ряд:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{i_0}{zF\bar{c}} c + \frac{i_0}{zF} \left(1 - \frac{zF}{RT} \eta_0 \sin \omega t \right) \quad (2. 473)$$

Это дифференциальное уравнение нужно интегрировать в граничных условиях $c(0, t) = c(2x_0 t) = \bar{c}$. При этом Лоренц¹⁶⁶ получил распределение концентрации ад-атомов $c(x, t)$ в комплексном написании, подставив $\eta = \eta_0 e^{j\omega t}$:

$$c(x, t) = \bar{c} - \frac{i_0}{RT\mu^2 D} \left\{ 1 - \frac{\text{ch}[\mu(x_0 - x)]}{\text{ch}(\mu x_0)} \right\} \eta_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (2. 474)$$

$$\text{при } \mu = \sqrt{\frac{(i_0/zF\bar{c}) + j\omega}{D}}$$

Здесь μ тоже комплексная величина. Дифференцированием уравнения (2. 474) и подстановкой полученного выражения в уравнение (2. 473) можно подтвердить выполнимость последнего. Одновременно можно вывести приведенное уравнение для μ . Концентрация $c(x, t)$ колеблется с круговой частотой $\omega = 2\pi f$ вокруг равновесного значения \bar{c} с амплитудой, зависящей от места x , и со смещением по фазе.

Среднюю плотность тока i можно найти интегрированием локальных плотностей тока (i_L)

$$i = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} i_L dx \quad (2. 475)$$

где $i_{л}$ — локальная плотность тока, которая уже использовалась в уравнении (2. 363)

$$i_{л} = i_0 \left[\frac{c - \bar{c}}{c} + \frac{zF}{RT} \cdot \eta_0 \cdot e^{j\omega t} \right] \quad (2. 476)$$

Это соотношение вытекает из уравнения (2. 550)

$$i = i_0 \left[\frac{c}{\bar{c}} \cdot e^{\frac{\alpha zF}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \eta} \right]$$

при $\eta \ll RT/zF$

Интегрируя уравнение (2. 475) после подстановки в него выражения для $i_{л}$ из уравнения (2. 476), окончательно получают для импеданса кристаллизации

$$\frac{1}{Z_{к}} = \frac{i}{\eta_0} e^{j\omega t} = \frac{zF}{RT} i_0 \left\{ 1 - \frac{i_0}{zF\bar{c}D\mu^2} \cdot \left[1 - \frac{\text{th}(\mu x_0)}{\mu x_0} \right] \right\} \quad (2. 477)$$

Это выражение аналогично по форме и идентично выражению, которое было получено Лоренцом¹⁶⁶. Так как величина μ , согласно уравнению (2. 474), имеет комплексное значение, то и импеданс кристаллизации $Z_{к}$ представляет собой комплексную величину. Хотя разделение $Z_{к}$ на реальную и чисто мнимую части и возможно, но это приводит к довольно сложным выражениям. Поэтому это разделение не нужно проводить полностью, только уравнению (2. 477) необходимо придать более наглядную форму.

В комплексном факторе μ содержится величина $i_0/zF\bar{c} = k$. Эта константа k (сек⁻¹) является константой скорости, с которой концентрация * ад-атомов c достигает равновесной концентрации \bar{c} при протекании плотности тока обмена i_0 . Так как [см. ур. (2. 474)] $D\mu^2 = k + j\omega$, то в уравнении (2.477)

$$\frac{i_0}{zF\bar{c}} \cdot \frac{1}{D\mu^2} = \frac{k}{k + j\omega} = \frac{k(k - j\omega)}{k^2 + \omega^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} - j \cdot \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \quad (2. 478)$$

Величину μ можно преобразовать еще

$$\mu = \frac{\sqrt{k + j\omega}}{\sqrt{D}} = \frac{1}{\sqrt{2D}} \cdot \left[\sqrt{\sqrt{k^2 + \omega^2} + k} + j \sqrt{\sqrt{k^2 + \omega^2} - k} \right] \quad (2. 479)$$

* $c = \bar{c} (1 - e^{-kT})$.

Так как, с другой стороны, $\sqrt{k/D} = \sqrt{i_0/zF\bar{c}D} = 1/\lambda_0$, т. е. равно обратной величине глубины проникновения поверхностной диффузии λ_0 [в соответствии с уравнением (2.367) для $\eta = 0$], то фактор μ описывает взаимосвязь частоты ω , константы времени $k = i_0/zF\bar{c}$ и средней продолжительности существования ад-атомов с поверхностной диффузией (λ_0). Поэтому уравнение (2.477) для обратного импеданса кристаллизации $1/Z_K$ можно написать в еще более сложной форме

$$\frac{1}{Z_K} = \frac{zF}{RT} t_0 \left\{ 1 - \frac{1 - j(\omega/k)}{1 + (\omega/k)^2} \cdot \left[1 - \frac{\text{th}(\mu x_0)}{\mu x_0} \right] \right\} \quad (2.480)$$

$$\text{при } \mu x_0 = \frac{x_0}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\sqrt{\sqrt{1 + (\omega/k)^2} + 1} + j\sqrt{\sqrt{1 + (\omega/k)^2} - 1} \right)$$

Функцию $\text{th}(a + jb)$ можно разделить на реальную и мнимую части с помощью теоремы сложения с учетом того, что $\text{th}(j, b) = \text{tg } b$.

При низких частотах $\omega \ll k = i_0/zF\bar{c}$ ад и $\mu x_0 = x_0/\lambda_0$ импеданс кристаллизации превращается в омическое сопротивление кристаллизации R_K при $C_K = 0$ в параллельной цепи

$$\frac{1}{Z_K} = \frac{1}{R_K} = \frac{zF}{RT} \cdot i_0 \cdot \frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \text{th}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right) \quad (2.481)$$

Это соотношение следует также из уравнения (2.371) для стационарного перенапряжения кристаллизации $\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 1/R_K$. Условие $\omega \ll k$ означает, что частота настолько мала, что концентрация ад-атомов повсеместно может принять почти стационарное значение.

При высоких частотах $\omega \gg k = i_0/zF\bar{c}$ из уравнения (2.480) тоже можно получить более простое предельное выражение. Так как при $\omega \gg k$ выражение $[1 - j(\omega/k)]/[1 + (\omega/k)^2] \rightarrow -j(k/\omega) \rightarrow 0$ и всегда скобки $[1 - (1/\mu x_0)\text{th}(\mu x_0)] < 1$, то $1/Z_K = 1/R_K$ становится реальной величиной и принимает значение сопротивления перехода (см. § 54)

$$Z_K = R_K = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} = R_{II} \quad (2.482)$$

При $\omega \gg k$ концентрация ад-атомов уже не может следовать изменениям тока и потенциала, так что на любом участке поверхности ($0 < x < 2x_0$) остается равновесная концентрация \bar{c} . Поэтому ток обуславливает равномерное по всей поверхности распределение перенапряжения перехода, для которого справедливо уравнение (2.74).

При $\lambda_0 \gg x_0$ и не слишком высоких частотах $\mu x_0 \ll 1$. Так как при этом $\text{th}(\mu x_0) \rightarrow \mu x_0$, то выражение в скобках в уравне-

нии (2. 480) очень мало, так что и здесь Z_K становится реальным и переходит в сопротивление перехода R_{Π} . При $\omega < k$ частотным условием будет $x_0/\lambda_0 \ll 1$, а при более высоких частотах $\omega > k$ частотным условием будет $(x_0/\lambda_0) \cdot \sqrt{\omega/k} \ll 1$. Следовательно

$$Z_K = R_K = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} = R_{\Pi} \quad (2. 483)$$

При этих условиях поверхностная диффузия и глубина ее проникновения λ_0 настолько велики, что концентрация ад-атомов повсюду остается очень близкой к равновесной концентрации и поэтому и здесь возникает только перенапряжение перехода.

Наконец, необходимо еще рассмотреть случай, когда $\lambda_0 \ll x_0$. Здесь возможно только небольшое пополнение ад-атомами из ступеней роста. При $\mu x_0 \gg 1$ th $(\mu x_0) \rightarrow 1$ и скобки в уравнении (2. 480) становятся равными 1. Вследствие этого

$$\frac{1}{Z_K} = \frac{zF}{RT} \cdot i_0 \left[\frac{(\omega/k)^2}{1 + (\omega/k)^2} + j \frac{\omega/k}{1 + (\omega/k)^2} \right] \quad (2. 484)$$

Поэтому при параллельном включении

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_K} &= \frac{1}{R_K} + j\omega C_K \\ R_K &= \frac{1 + (\omega/k)^2}{(\omega/k)^2} \cdot R_{\Pi} \\ C_K &= \frac{1/k}{1 + (\omega/k)^2} \end{aligned} \quad (2. 485)$$

Пересчет на последовательное включение приводит к

$$Z_K = R_{\Pi} \frac{1 + (\omega/k)^2}{(\omega/k)^2 + j\omega/k} = R_{\Pi} - j \frac{k}{\omega} R_{\Pi} \quad (2. 486)$$

Поэтому при последовательном включении и $\lambda_0 \ll x_0$

$$\begin{aligned} R_K &= R_{\Pi} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{i_0} \\ C_K &= \frac{1}{kR_{\Pi}} = \frac{z^2 F^2}{RT} \bar{c} \end{aligned} \quad (2. 487)$$

В результате электрохимического превращения по реакции перехода при $\lambda_0 \ll x_0$ переменный ток будет вызывать периодические колебания концентрации ад-атомов, почти равномерно распределенных по всей поверхности за исключением очень узких участков на ступенях роста. Существенного накопления или расходования атомов на ступенях роста не происходит. Поэтому следует учитывать, что омическая или емкостная компоненты импеданса кристаллизации не зависят от частоты. Величина $R_K = R_{\Pi}$ представляет собой сопротивление перехода, а C_K — емкость.

кристаллизации, которые связаны непосредственно с равновесной концентрацией ад-атомов $\bar{c}_{ад}$. Величина C_K равна величине $C_{ад}$ [см. ур. (4. 266) в § 164].

б) *Замедленность вхождения в ступени или места роста и выхода из них*

Ниже будут рассмотрены условия, при которых реакция перехода и поверхностная диффузия являются совершенно не замедленными стадиями процесса, а выход ад-атомов из ступеней роста и полукристаллических положений и вхождение в них замедленными. В соответствии с уравнением (2. 406), скорость выхода v (моль \cdot см $^{-2}$) как из ступеней роста, так и из полукристаллических положений выражается

$$v = v_{\text{рост}} \cdot \left(1 - \frac{c}{\bar{c}}\right) = \frac{i_{\text{рост}}}{zF} \cdot \left(1 - \frac{c}{\bar{c}}\right) = \frac{i_{\text{рост}}}{zF\bar{c}} \cdot (\bar{c} - c) = -k \Delta c \quad (2. 488)$$

При вхождении ад-атомов v имеет отрицательное значение. Поверхностная диффузия должна быть настолько большой, что глубина проникновения диффузии $\lambda_0 \gg k_0$ (расстояния между параллельными ступенями роста). Это означает, что концентрация ад-атомов на всей поверхности одинаково велика. Так как, кроме того, совсем не должно возникать перенапряжения перехода, то $\eta = -(RT/zF) \ln(c/\bar{c})$. Плотность тока $i = I \sin \omega t$ обуславливает периодические с той же частотой колебания концентрации c , а с ней и η . Дифференциальное уравнение, которое описывает эти процессы записывается

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = -\frac{i}{zF} + v = -\frac{i}{zF} - k \Delta c \quad (2. 489)$$

при $k = i_{\text{рост}}/zF\bar{c}$

Оно подобно уравнению (2. 308) для замедленности гетерогенной химической реакции, и интегрирование уравнения (2. 489), как показал Герисер^{168, 204} приводит к импедансу кристаллизации Z_K , который подчиняется тем же закономерностям, что и импеданс гетерогенной реакции по уравнению (2. 314). Поэтому для омической (R_K) и емкостной ($1/\omega C_K$) компонент импеданса кристаллизации при последовательном включении имеем

$$R_K = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{\bar{c}k} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2}$$

$$\frac{1}{\omega C_K} = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{\bar{c}k} \cdot \frac{\left(\frac{\omega}{k}\right)}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \quad (2. 490)$$

Зависимость R_k и $1/(\omega C_k)$ от частоты показана на рис. 95 (см. § 72). При наложении перенапряжений перехода $\eta_{\text{п}}$ и диффузии $\eta_{\text{д}}$ в равной мере справедливы уравнение (2. 522) и рис. 118 (см. § 81), а также рис. 121. Предельные переходы при $\omega \ll k$ [см. ур. (2. 315)] и при $\omega \gg k$ [см. ур. (2. 317)] также могут быть применены к уравнению (2. 490).

ОБЩЕЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

§ 78. Концентрационное перенапряжение как результат наложения перенапряжений диффузии и реакции

а) Разделение на перенапряжения диффузии и реакции

Перенапряжения диффузии (см. § 55) и реакции (см. § 67) в отдельности обуславливаются изменением концентрации растворенных в электролите веществ непосредственно у поверхности электрода или адсорбированных веществ на самой поверхности электрода. При замедленном протекании предшествующей или последующей химической реакции и диффузии прохождение тока изменяет эти концентрации, и согласно уравнению (2. 242), возникает перенапряжение, которое, по Феттеру⁴⁶ и Габеру²⁰⁵, называется «концентрационным перенапряжением» η_c . В соответствии со сказанным ранее, двумя предельными случаями концентрационного перенапряжения являются перенапряжения диффузии, если замедлена только диффузия, и реакции, если замедлена только реакция. Следовательно, понятие концентрационного перенапряжения охватывает эти два вида перенапряжения. Оно равно общему перенапряжению, когда собственно электрохимическая реакция, т. е. реакция перехода, протекает беспрепятственно, и на электроде металл/ионы металла перенапряжение кристаллизации отсутствует. При этом можно считать, что равновесие перехода по уравнению Нернста, не нарушается * даже при протекании тока через электрод.

Таким образом, концентрационное перенапряжение η_c является суммой перенапряжений диффузии $\eta_{\text{д}}$ и реакции $\eta_{\text{р}}$

$$\eta_c = \eta_{\text{д}} + \eta_{\text{р}} \quad (2. 491)$$

* Строго говоря, когда равновесие перехода нарушается, реакция перехода может протекать только со скоростью, соответствующей току. Однако здесь плотность тока обмена необходимо считать очень большой. Поэтому неустраняемые нарушения равновесия перехода при рассматриваемых плотностях тока настолько малы, что ими можно пренебречь.

Феттер ⁴⁶ дал определение для такого однозначного разделения. Замедленное протекание реакции количественно учитывается константой скорости реакции k или «скоростью реакции обмена» v_0 (см. § 68) при равновесии. Теоретически изменение перенапряжения можно проследить при всех значениях v_0 или k . При $v_0 \rightarrow \infty$ (или $k \rightarrow \infty$) замедленность реакций полностью снимается и все химические равновесия не нарушаются и при протекании тока. Тогда, согласно определению, имеем только перенапряжение диффузии η_d . В этом случае концентрационное перенапряжение уменьшается до величины перенапряжения диффузии, и перенапряжение реакции равно наблюдающемуся снижению перенапряжения $\eta_p = \eta_c - \eta_d$. Это рассуждение приводит к теоретически безупречному и определенному аддитивному разделению. Если процессы известны, то осуществить это разделение можно точно.

Важна *последовательность* предельных переходов. Например, предельный переход, когда $D \rightarrow \infty$ или $\delta \rightarrow 0$, снял бы замедленность диффузии, а с ним и перенапряжение диффузии. При замедленном протекании гетерогенной реакции осталось бы перенапряжение реакции *. Однако при замедленном протекании гомогенной реакции, как и при $D \rightarrow \infty$ или $\delta \rightarrow 0$, общее концентрационное перенапряжение $\eta_c = \eta_p + \eta_d \rightarrow 0$.

Чтобы это затруднение обойти, необходимо рассмотреть *последовательность предельных переходов*.

Разделение концентрационного перенапряжения можно представить как

$$\begin{aligned} \eta_d &= \lim_{v_0, k \rightarrow \infty} \eta_c \\ \eta_p &= \eta_c - \lim_{v_0, k \rightarrow \infty} \eta_c \end{aligned} \quad (2.492)$$

При замедленном протекании гомогенной реакции суммирование перенапряжений диффузии и реакции в концентрационное перенапряжение было разобрано Гериспером и Феттером ⁵⁵ математически при определенных упрощениях.

б) Наложение перенапряжений диффузии
и реакции при $\delta_p \ll \delta$

Сумму перенапряжений диффузии и реакции можно более или менее наглядно представить математически, если толщина реакционного слоя $\delta_p = \sqrt{Dc/pv_0}$ [см. ур. (2.263a)] мала по сравнению с толщиной диффузионного слоя δ . Это условие вклю-

* Численно разделение было бы при этом иным, чем в первом случае.

чае $\bar{c} \ll \bar{c}_j$, так как коэффициенты диффузии различаются мало *. Для гетерогенных реакций $\delta_p = 0$.

Если величина предельной плотности тока реакции i_p сравнима с предельными плотностями тока диффузии i_d или хотя бы с одной из них, то ни перенапряжением диффузии, ни перенапряжением реакции пренебрегать нельзя. Согласно определению, данному в § 78а, величину η_d нужно вычислять, приравнявая концентрацию c вещества S, которое по замедленно протекающей реакции возникает или исчезает, его равновесной концентрации \bar{c} . Это приравнивание эквивалентно предельному переходу $v_0 \rightarrow \infty$. Перенапряжение диффузии и при замедленном протекании реакции можно выразить общим уравнением (2. 93).

При замедленном протекании реакции концентрация c вещества S отличается от равновесной \bar{c} . Для вывода уравнения (2. 256) или (2. 258) (гомогенные реакции) или уравнения (2. 269) (гетерогенные реакции) при наличии только перенапряжения реакции предполагается, что равновесная концентрация \bar{c} постоянна и, следовательно, не зависит ни от расстояния от поверхности электрода ξ , ни от плотности тока i . Если же имеется еще и перенапряжение диффузии, то это предположение уже не выполняется. Поэтому в выражении для предельной плотности тока реакции $i_p = -(n/v) F \sqrt{v_0 \bar{c} D 2p/(p+1)}$ [см. ур. (2. 257)] или $i_p = -(n/v) F v_0$ [ур. (2. 267)] скорость реакции обмена v_0 и равновесная концентрация \bar{c} зависят от расстояния от поверхности электрода ξ и от плотности тока i .

Однако если толщина реакционного слоя $\delta_p \ll \delta$, то в этом небольшом интервале расстояний от поверхности, в котором протекает реакция, можно считать $c_j \approx \text{const}$, т. е. независимой от расстояния, а тем самым и $v_0 \approx \text{const}$ и $\bar{c} \approx \text{const}$. Следовательно, исходные предпосылки математического вывода уравнений (2. 256)—(2. 258) очень хорошо соблюдаются. Только величины v_0 и \bar{c} , подставляемые в уравнения (2. 257) и (2. 267), вследствие изменений c_j с изменением плотности тока зависят от плотности тока i . Поэтому предельная плотность тока реакции ** i_p в уравнении (2. 258) или (2. 269) зависит только от плотности тока. Вследствие этого при вычислении перенапряжения реакции необходимо учитывать функцию $i_p(i)$.

* Общая предельная плотность тока $i_{пр}$ всегда меньше предельной плотности тока диффузии i_d , так что справедливо соотношение $i_{пр} = (n/v) F D c / \delta_p \leq (n/v_j) F D_j c_j / \delta = i_d$. Предполагая, что $vD \approx v_j D_j$ (величины одного порядка), получим $c/c_j \leq \delta_p/\delta$.

** $i_p(i)$ — предельная плотность тока реакции, которая соответствует концентрациям c_j , зависящим от i : $i_p [c_j(i)]$. Экспериментально i_p можно наблюдать, только если $i = i_p$.

Уравнение для предельных плотностей токов реакции следует из уравнения (2. 279) или (2. 274)

$$i_p(i) = \bar{i}_p \cdot \prod \left(\frac{c_j}{c_j^-} \right)^{q_j} = \bar{i}_p \cdot \prod \left(1 - \frac{i}{i_{d,j}} \right)^{q_j} \quad (2. 493)$$

$$q_j = \frac{1}{2} (p_j + \nu_j/\nu) \text{ гомогенная реакция}$$

$$q_j = p_j \text{ гетерогенная реакция}$$

где p_j — порядок реакции по веществу S при его возникновении; p — порядок реакции по веществу S при его исчезновении.

Стехиометрический коэффициент ν вещества S в незамедленной стадии электродной реакции относится к валентности той же электродной реакции n также, как ν_j вещества S_j в суммарной электродной реакции. Величина i_p была бы равна предельной плотности тока реакции, если бы перенапряжение диффузии практически отсутствовало ($\eta_d \ll \eta_p$).

Перенапряжение гомогенной реакции η_p невозможно представить четко. Величина η_p получается при подстановке значения из уравнения (2. 493) $i_p(i)$ в уравнение (2. 258)

$$i = \pm i_p(i) \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{p} \cdot e^{\frac{n(p+1)F}{\nu RT}} \eta_p - \frac{p+1}{p} \cdot e^{\frac{nF}{\nu RT}} \eta_p} \quad (2. 494)$$

при

$$i_p(i) = -\frac{n}{\nu} F \sqrt{\frac{2p}{p+1} \bar{v}_0 \cdot \bar{c} \cdot D} \cdot \prod \left(1 - \frac{i}{i_{d,j}} \right)^{q_j}$$

$$q_j = \frac{1}{2} (p_i + \nu_j/\nu)$$

где \bar{v}_0 — скорость реакции обмена; \bar{c} — равновесная концентрация при \bar{c}_j в отсутствие тока.

Перенапряжение гетерогенной реакции η_p получается путем подстановки из уравнения (2. 493) в уравнение (2. 269) значения

$$\eta_p = \frac{\nu RT}{pnF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_p(i)} \right) \quad (2. 495)$$

при

$$i_p(i) = -\frac{n}{\nu} F \bar{v}_0 \cdot \prod \left(1 - \frac{i}{i_{d,j}} \right)^{p_j}$$

Для любого соотношения между δ_p и δ , но только при малых перенапряжениях $|\eta| \ll RT/F$ Геришер и Феттер⁵⁵ вывели уравнение для суммы перенапряжений диффузии и реакции. При этом также были найдены отдельно перенапряжения диффузии и реакции.

в) Предельные плотности тока при замедленном протекании диффузии и химической реакции

Предположив, что $\delta_p \ll \delta$ можно получить из уравнения (2. 493) предельную плотность тока $i_{пр}$, при которой

$$i_{пр} = \bar{i}_p \cdot \prod \left(1 - \frac{i_{пр}}{i_{д, j}} \right)^{q_j} \quad (2. 496)$$

$$q_j = \frac{1}{2} (p_j + \nu_j/\nu) \text{ гомогенная реакция}$$

$$q_j = p_j \text{ гетерогенная реакция}$$

Это уравнение решается относительно $i_{пр}$ только в особых случаях.

Если одна предельная плотность тока диффузии $i_{д, k} = i_d \ll \ll i_{д, j \neq k}$ намного меньше других, то уравнение (2. 496) упрощается:

$$i_{пр} = i_d \left(1 - \sqrt[q]{\frac{i_{пр}}{i_p}} \right) = \bar{i}_p \left(1 - \frac{i_{пр}}{i_d} \right)^q \quad (2. 497)$$

При $\bar{i}_p \gg i_d$ предельная плотность тока $i_{пр}$ переходит в предельную плотность тока диффузии $i_d = i_{пр}$, так как всегда $i_{пр} \leq i_d$. Наоборот, при $\bar{i}_p \ll i_d$ $i_{пр} = \bar{i}_p$, так как всегда $i_{пр} \leq \bar{i}_p$ и, следовательно, $i_{пр} \ll i_d$. В первом случае налицо в чистом виде перенапряжение диффузии, а во втором — перенапряжение реакции.

Интересная зависимость предельной плотности тока $i_{пр}$ получается, когда предельная плотность тока диффузии i_d на вращающийся дисковый электрод регулируется изменением числа оборотов ω (сек^{-1}).

Используя уравнение (2. 155) для выражения δ можно переписать уравнение (2. 155) для i_d следующим образом*:

$$i_{д, j} = - \frac{nFDj c_j}{\nu_j \cdot 1,75 \cdot \nu^{1/6} \cdot D_j^{1/3}} \cdot \sqrt{\omega} = A_j \sqrt{\omega} \quad (2. 498)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2. 497), получают

$$\frac{i_{пр}}{\sqrt{\omega}} = A \left(1 - \frac{1}{(\bar{i}_p)^{1/q}} \cdot i_{пр}^{1/q} \right) \quad (2. 499)$$

* В уравнении (2. 498) кинематическая вязкость η/ρ , соответствующая всему объему, обозначена ν . Не смешивайте ее со стехиометрическим числом ν вещества S.

Построенный по экспериментальным данным график $i_{\text{пр}}/\sqrt{\omega}$, $\sqrt[q]{i_{\text{пр}}}$ представляет собой прямую линию, которая на оси $\sqrt[q]{i_{\text{пр}}}$ отсекает величину, соответствующую $\sqrt[q]{i_p}$. По точке пересечения или по наклону прямой можно определить скорость реакции \bar{v}_0 . Фильштих и Ян²⁰⁶ получили это соотношение для $q = 1$ и смогли его подтвердить на примере диссоциации уксусной кислоты (см. § 140ж). Величина $A = i_d/\sqrt{\omega}$ при предельных токах диффузии не зависит от ω и i_d . При $q = 1$ уравнение (2. 499) имеет вид

$$\frac{1}{i_{\text{пр}}} = \frac{1}{i_p} + \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2. 500)$$

Согласно этому уравнению, $1/i_p$ можно найти линейной экстраполяцией $1/i_{\text{пр}}$ на $1/\sqrt{\omega} = 0$. Этот прием применили Фрумкин и Тедорадзе²⁰⁷ при определении плотности тока перехода $i_{\text{п}}$ при замедленном протекании реакции перехода в условиях потенциостатического включения.

§ 79. Разделение общего перенапряжения на перенапряжения перехода, диффузии, реакции и кристаллизации

Как и при концентрационном перенапряжении (см. § 78), важно общее перенапряжение разделить на 4 части, а именно на перенапряжения перехода ($\eta_{\text{п}}$), диффузии ($\eta_{\text{д}}$), реакции ($\eta_{\text{р}}$) и кристаллизации ($\eta_{\text{к}}$)

$$\eta = \eta_{\text{п}} + \eta_{\text{р}} + \eta_{\text{д}} + \eta_{\text{к}} \quad (2. 501)$$

Общим перенапряжением $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ является отклонение потенциала ε от равновесного значения ε_0 , исправленное на омическую поляризацию $\eta_{\text{ом}}$ (см. § 86—89). Следовательно, η есть величина, на которую отклоняется разность потенциалов в двойном слое (плотном + диффузном) по сравнению с термодинамическим равновесным значением.

При разделении измеренного общего перенапряжения η по уравнению (2. 501), согласно Феттеру⁴⁶, необходимо, чтобы общее перенапряжение при исчезновении всех видов перенапряжения, кроме одного, обладало рассмотренными в предыдущих главах свойствами оставшегося вида перенапряжения. С помощью приведенного в § 78 уравнения (2. 491) для концентрационного перенапряжения $\eta_{\text{с}} = \eta_{\text{д}} + \eta_{\text{р}}$, задачу можно решать, представляя общее перенапряжение η в виде суммы концентрационного пере-

напряжения η_c , перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ и кристаллизации $\eta_{\text{к}}$.

Для замедленного протекания реакции перехода определяющей величиной является плотность тока обмена i_0 . Если величина i_0 бесконечно велика, то реакция перехода протекает быстро, так что при $i_0 \rightarrow \infty$ перенапряжение перехода должно стремиться к нулю $\eta_{\text{п}} \rightarrow 0$. При определении доли перенапряжения реакции принимается $v_{0, \text{р}} \rightarrow \infty$, а при определении компоненты перенапряжения диффузии $-D \rightarrow \infty$ (как в § 78). Перенапряжение кристаллизации $\eta_{\text{к}}$ совершенно не зависит от долей перенапряжений диффузии и реакции, так как речь идет об изменении концентрации ад-атомов в другой (металлической) фазе. Переход к $v_{0, \text{к}} \rightarrow \infty$ (см. § 77), соответствующий беспрепятственной кристаллизации, означает переход перенапряжения кристаллизации $\eta_{\text{к}} \rightarrow 0$. Поэтому остается обсудить только, насколько важна последовательность предельных переходов для однозначного определения.

Предельный переход $i_0 \rightarrow \infty$ не изменяет распределения концентраций в пределах диффузионного слоя или слоя реакции, а также поверхностную концентрацию, например, ад-атомов*. Предельный переход $i_0 \rightarrow \infty$ непосредственно приводит только к установлению равновесия перехода в двойном электрическом слое. Поэтому определение, данное Феттером⁴⁶, означает, что сначала осуществляется этот предельный переход $i_0 \rightarrow \infty$. Возникающее при этом изменение суммарного перенапряжения $\Delta\eta$ равно перенапряжению перехода $\eta_{\text{п}}$, то есть перенапряжению, обусловленному отклонением реакции перехода от равновесия с учетом складывающихся непосредственно на поверхности соотношений концентраций. Остаток складывается из концентрационного перенапряжения η_c и перенапряжения кристаллизации $\eta_{\text{к}}$. Концентрационное перенапряжение η_c , согласно определению [см. ур. (2. 492)], можно разделить на компоненты $\eta_{\text{р}} + \eta_{\text{д}}$. Оно определяется изменением концентраций c_0 и $c_{\text{в}}$ веществ S_0 и $S_{\text{в}}$ в реакции перехода, так что

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_0 \cdot \bar{c}_{\text{в}}}{\bar{c}_0 \cdot c_{\text{в}}} \right) \quad (2. 502)$$

где z — валентность перехода.

Перенапряжение кристаллизации, по уравнению (2. 361)

$$\eta_{\text{к}} = -\frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{\bar{c}_{\text{м}}}{c_{\text{м}}}$$

* Изменение потенциала может оказывать лишь небольшое влияние на адсорбционное равновесие и концентрацию ад-атомов²⁰⁸. Тем не менее это нужно учитывать.

Так как можно предположить, что c_M , c_O , c_B изменяются в одном направлении (либо увеличиваются, либо уменьшаются), то разделение можно представить как

$$\eta - \eta_{II} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_O}{c_O} \cdot \frac{\bar{c}_B}{c_B} \cdot \frac{\bar{c}_M}{c_M} \right) = \eta_c + \eta_k \quad (2.503)$$

без учета последовательности предельных переходов $v_{0,k} \rightarrow \infty$ или $v_{0,p} \rightarrow \infty$.

Таким образом, при разделении общего перенапряжения можно записать:

Перенапряжение перехода	$\eta_{II} = \eta - \lim_{i_0 \rightarrow \infty} \eta$	
Перенапряжение реакции	$\eta_p = \lim_{i_0 \rightarrow \infty} \eta - \lim_{\substack{i_0 \rightarrow \infty \\ v_{0,p} \rightarrow \infty}} \eta$	
Перенапряжение кристаллизации	$\eta_k = \lim_{i_0 \rightarrow \infty} \eta - \lim_{\substack{i_0 \rightarrow \infty \\ v_{0,k} \rightarrow \infty}} \eta$	(2.504)
Перенапряжение диффузии	$\eta_d = \lim_{\substack{i_0 \rightarrow \infty \\ v_{0,k}, v_{0,p} \rightarrow \infty}} \eta$	
Концентрационное перенапряжение	$\eta_c = \eta_p + \eta_d = \lim_{\substack{i_0 \rightarrow \infty \\ v_{0,k} \rightarrow \infty}} \eta$	

Обратная последовательность предельных переходов с первым предельным переходом $v_{0,p} \rightarrow \infty$, $v_{0,k} \rightarrow \infty$, $D \rightarrow \infty$ дала бы в виде остатка долю перенапряжения перехода, а при последовательных предельных переходах — также и доли перенапряжений реакции, диффузии и кристаллизации, которые удовлетворяют уравнению (2.501). Однако предельный переход $v_{0,p}$, $v_{0,k}$, $D \rightarrow \infty$ изменил бы концентрации на поверхности электрода, что, в свою очередь, изменило бы плотность тока обмена.

Следовательно, доля перенапряжения перехода для плотности тока i для этой обратной последовательности имела бы, согласно уравнению (2.41), другую величину, нежели при прямой последовательности [ур. (2.504)] из-за измененных концентраций c_O , c_B , c_M . Кроме того, изменение потенциала $\Delta\eta = \eta - \lim_{\substack{i_0 \rightarrow \infty \\ v_{0,p}, v_{0,k}, D \rightarrow \infty}} \eta$ не было бы равно величине, определяемой уравнением (2.503) для $\eta_c + \eta_k$, так что предельный переход для возникновения $\eta_c + \eta_k$ не выполнялся бы. При обратной последовательности доля перенапряжения перехода также не равна величине, на которую реакция перехода была смещена от равновесия в исходных условиях.

Поэтому необходимо соблюдать последовательность предельных переходов, представленную уравнением (2. 504):

$$\begin{array}{ll}
 i_0 \rightarrow \infty & \eta \rightarrow \eta_c + \eta_K = \eta_p + \eta_d + \eta_K \quad \Delta\eta = \eta_p \\
 v_{0,p} \rightarrow \infty & \eta_c + (\eta_K) \rightarrow \eta_d + (\eta_K) \quad \Delta\eta = \eta_p \quad (2. 504a) \\
 D \rightarrow \infty & \eta_d + (\eta_K) \rightarrow 0 + (\eta_K) \quad \Delta\eta = \eta_d \\
 v_{0,K} \rightarrow \infty & \left. \begin{array}{l} \eta_c + \eta_K \rightarrow \eta_c \\ \eta_d + \eta_K \rightarrow \eta_d \\ \eta_K \rightarrow 0 \end{array} \right\} \Delta\eta = \eta_K
 \end{array}$$

В разделе, посвященном изложению экспериментальных данных, будут приведены разнообразные примеры такого разделения.

С помощью этого определения можно рассматривать также соотношение ток — напряжение при наличии перенапряжения перехода и концентрационного перенапряжения. Для окислительно-восстановительного электрода с веществами S_o и S_b реакции перехода, концентрации которых непосредственно у поверхности электрода ($\xi = 0$) являются функциями плотности тока $c_o(i)$ и $c_b(i)$, а равновесные концентрации обозначаются \bar{c}_o и \bar{c}_b , путем деления уравнения (2. 13) на уравнение (2. 14) получается выражение

$$i = i_0 \left[\frac{c_b(i)}{\bar{c}_b} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - \frac{c_o(i)}{\bar{c}_o} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 505)$$

Для окислительно-восстановительных электродов с одной реакцией перехода $z = 1$. Для электродов металл/ионы металла может случиться, что $z \neq 1$. Тогда в уравнение (2. 505) для $c_b(i)/\bar{c}_b$, согласно уравнениям (2. 39) и (2. 40), нужно подставить дробный множитель $c_M(i) \cdot c_b(i) / \bar{c}_M \cdot \bar{c}_b$, который учитывает изменение концентрации ад-атомов на поверхности металла, а значит и перенапряжения кристаллизации η_K .

При наложении перенапряжений диффузии и перехода при постоянном токе с помощью уравнений (2. 29 а, б) и (2. 92) можно вычислить множители $c_b(i)/\bar{c}_b$ и $c_o(i)/\bar{c}_o$. Тогда уравнение зависимости плотности тока от потенциала принимает вид

$$i = i_0 \left[\prod \left(1 - \frac{i}{i_{d,j}} \right)^{z_{b,j}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - \prod \left(1 - \frac{i}{i_{d,j}} \right)^{z_{o,j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 506)$$

в него входят порядки электрохимических реакций $z_{o,j}$ и $z_{b,j}$.

Предельный переход $i_0 \rightarrow \infty$ по уравнениям (2. 504) или (2. 504a) означает, что величина квадратных скобок в уравнении

(2. 505) стремится к нулю, т. е. $i/i_0 \rightarrow 0$. Отсюда для концентрационного перенапряжения $\eta_c = \eta_p + \eta_d$ вытекает уравнение (2. 502) или, после включения члена $c_M(i)/\bar{c}_M$, уравнение (2. 503) для $\eta_p + \eta_d + \eta_k = \eta_c + \eta_k$.

При учете уравнения (2. 502) из уравнения (2. 505) при $\eta = \eta_p + \eta_c$ следует

$$i = i_0 \left[\frac{c_o(i)}{\bar{c}_o} \right]^\alpha \cdot \left[\frac{c_B(i)}{\bar{c}_B} \right]^{1-\alpha} \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_p} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_p} \right] \quad (2. 507)$$

Уравнение (2. 507) определяет долю перенапряжения перехода η_p при наличии концентрационного перенапряжения $\eta_c = \eta_p + \eta_d$ по уравнению (2. 504).

Для электрода металл/ионы металла при учете изменения концентрации ад-атомов уравнение (2. 507) следовало бы дополнить множителем $[c_M(i)/\bar{c}_M]^{1-\alpha}$. Тогда оно определяло бы η_p при наличии одновременно η_c и η_k .

§ 80. Сопротивление поляризации при постоянном токе

Под сопротивлением поляризации $R_{\text{пол}}$ понимается величина

$$R_{\text{пол}} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} \quad (2. 508)$$

при равновесном потенциале ε_0 ($\eta = 0$). Производная $\partial \eta / \partial i$ имеет размерность омического сопротивления и отражает наклон кривой зависимости плотности тока от потенциала при равновесном потенциале ($\varepsilon = \varepsilon_0$, $i = 0$). Для отдельных видов перенапряжения уже были рассмотрены сопротивления поляризации.

Теперь необходимо показать, что все эти сопротивления поляризации R_p , R_d , R_k , аддитивно складываются в общее сопротивление поляризации ²⁰⁹ $R_{\text{пол}}$, основываясь на уравнении (2. 505) с дополнительным множителем $c_M(i)c_B(i)/\bar{c}_M\bar{c}_B$ перед первым экспоненциальным выражением. Этот дополнительный множитель учитывает также перенапряжение кристаллизации.

Дифференцируя уравнение (2. 505) по общему перенапряжению η и принимая во внимание, что при $\eta = 0$ $c_B(i)/\bar{c}_B \approx c_o(i)/\bar{c}_o \approx c_M(i)/\bar{c}_M \approx 1$, получим:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = i_0 \left[\frac{zF}{RT} + \frac{1}{\bar{c}_B} \left(\frac{\partial c_B}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} + \frac{1}{\bar{c}_M} \left(\frac{\partial c_M}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} - \frac{1}{\bar{c}_o} \left(\frac{\partial c_o}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \right]$$

По Феттеру²⁰⁹, при учете $\frac{\partial c}{\partial \eta} = \left(\frac{\partial c}{\partial i}\right) \left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)$ для сопротивления поляризации получается

$$R_{\text{пол}} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i=0} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{zF} \cdot \left[\frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial c_0}{\partial i}\right)_{i=0} - \frac{1}{c_B} \left(\frac{\partial c_B}{\partial i}\right)_{i=0} - \frac{1}{c_M} \left(\frac{\partial c_M}{\partial i}\right)_{i=0} \right] \quad (2.510)$$

При предельном переходе $i_0 \rightarrow \infty$ первый член, соответствующий перенапряжению перехода по уравнению (2.504) становится исчезающе малым. Следовательно, уменьшение сопротивления поляризации $\Delta R_{\text{пол}} = (RT/zF) (1/i_0)$ при этом предельном переходе равно сопротивлению перехода $R_{\text{п}} = \left(\frac{\partial \eta_{\text{п}}}{\partial i}\right)_{i=0}$. Действительно, выражение для $\Delta R_{\text{пол}}$ совпадает с уравнением (2.74) для *сопротивления перехода*.

Если продифференцировать уравнение (2.361), то можно легко видеть, что *сопротивление кристаллизации* тождественно последнему члену уравнения $\left(\frac{\partial \eta_{\text{к}}}{\partial i}\right)_{i=0} = R_{\text{к}}$, т. е. (2.510)

$$R_{\text{к}} = -\frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{c_M} \left(\frac{\partial c_M}{\partial i}\right)_{i=0} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_{\text{к}}} \quad (2.511)$$

В этом уравнении $i_{\text{к}}$ является плотностью тока кристаллизации, которая соответствует обмену ад-атомов с атомами в полукристаллических положениях (местах роста).

Члены уравнения (2.510), в которые входят концентрации c_0 и c_B , представляют собой концентрационное сопротивление R_c . Это легко показать путем дифференцирования уравнения (2.502) для концентрационного перенапряжения при $c_B(i)/\bar{c}_B \approx c_0(i)/\bar{c}_0 \approx 1$ (область низких перенапряжений $|\eta| \ll RT/zF$):

$$\left(\frac{\partial \eta_c}{\partial i}\right)_{i=0} = R_c = \frac{RT}{zF} \cdot \left[\frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial c_0}{\partial i}\right)_{i=0} - \frac{1}{c_B} \left(\frac{\partial c_B}{\partial i}\right)_{i=0} \right] \quad (2.512)$$

Концентрационное сопротивление R_c вследствие аддитивности перенапряжения $\eta_c = \eta_p + \eta_d$ [ур. (2.491)] составляется из $R_c = R_p + R_d$.

Геришер и Феттер⁵⁵ рассмотрели замедленное протекание одновременно гомогенной реакции и диффузии. Для сопротивления реакции R_p они получили выражение

$$R_p = \frac{v^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{m \delta_p}{\bar{c} D} \text{th} \frac{\delta}{\delta_p} \quad (2.513)$$

Если концентрация \bar{c} вещества S мала по сравнению с c_j , т. е. $\bar{c} \ll c_j$, так что диффузия S из глубины раствора через диффузионный слой несущественна, то в уравнении (2. 513) $m \approx 1$, а δ_p , согласно этому выводу⁵⁵, принимает значение $\delta_p = \sqrt{\bar{c}D/pv_0}$ [см. также ур. (2. 263а) или (2. 304)]. При $\delta_p \ll \delta$ из уравнения (2. 513), если вместо i_p подставить его значение из уравнения (2. 257) $i_p = -(nF/v) \sqrt{v_0 \bar{c} D 2p/(p+1)}$ (где p — порядок реакции), для сопротивления гомогенной реакции R_p получим

$$R_p = \frac{v^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{p D c v_0}} = |v| \frac{RT}{nF} \sqrt{\frac{2}{p+1}} \frac{1}{|i_p|} \quad (2. 514)$$

Уравнение (2. 514) идентично уравнению (2. 281) Герिशера и Феттера⁵⁵.

Помимо сопротивления реакции R_p [ур. (2. 513)], в уравнении для концентрационного сопротивления содержится еще член $R_d = (RT/nF) (1 - m)/i_{np}$. Согласно представлениям Герिशера и Феттера⁵⁵, при $m \approx 1$ это выражение по уравнению (2. 164) соответствует сопротивлению диффузии R_d

$$R_d = \frac{RT}{nF} \sum_j \left| \frac{v_j}{i_{d,j}} \right| \quad (2. 515)$$

Феттеру²⁰⁹ удалось доказать аддитивность R_p и R_d в R_c также и при одновременном замедленном протекании гетерогенной реакции и диффузии. Сопротивление гетерогенной реакции R_p из уравнения (2. 282) равно

$$R_p = |v| \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{|i_p|} \quad (2. 516)$$

Таким образом, как показал Феттер²⁰⁹, общее сопротивление поляризации $R_{пол}$ складывается из

$$R_{пол} = R_{п} + R_p + R_d + R_k \quad (2. 517)$$

Если последовательно протекает n различных реакций перехода (при $z = 1$), то, согласно уравнению (2. 75)

$$R_{п} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \sum_1^n \frac{1}{i_{0,v}} \quad (2. 518)$$

$R_{п}$ определяется через n различных плотностей тока обмена от $i_{0,1}$ до $i_{0,n}^{15}$.

Общее сопротивление реакции при замедленном протекании нескольких реакций, по Феттеру²⁰⁹, равно сумме сопротивлений реакций R_p , которые определяются уравнениями (2. 514) или (2. 516).

§ 81. Импеданс поляризации

а) Общая эквивалентная схема включения

Плотность переменного тока $i = I \sin(\omega t - \delta)$ с частотой $\omega/2\pi$ вызывает перенапряжение

$$\eta = Z_{\text{пол}} I \sin(\omega t - \delta) \quad (2.519)$$

частота которого совпадает с частотой тока, но сдвинута по фазе на δ . Величина $Z_{\text{пол}}$ называется импедансом поляризации аналогично импедансу диффузии $Z_{\text{д}}$ (см. § 62), импедансу реакции $Z_{\text{р}}$ (см. § 72), импедансу перехода $Z_{\text{п}}$ (см. § 54б) и импедансу кристаллизации $Z_{\text{к}}$ (см. § 77). Импеданс поляризации электрода можно задать не только величинами $Z_{\text{пол}}$ и сдвига фаз δ , но и омическим сопротивлением $R_{\text{пол}}$ и емкостью $C_{\text{пол}}$, включенными последовательно или параллельно (здесь $R_{\text{пол}}$ — сопротивление поляризации, а $C_{\text{пол}}$ — емкость поляризации электрода). Величина $Z_{\text{пол}}$ состоит из омической ($R_{\text{пол}}$) и емкостной ($1/\omega C_{\text{пол}}$) компонент. Ниже будут рассмотрены различные варианты наложения.

Уравнение (2.510) применимо также для случая, когда величина $\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)$ зависит от времени, если под плотностью тока i понимать плотность тока реакции перехода (см. § 54б). Эта плотность тока перехода* соответствует электрохимическому превращению по закону Фарадея. С изменением напряжения в плотной и диффузной частях двойного электрического слоя связано изменение избыточных зарядов на обеих обкладках двойного слоя. Это изменение проявляется в емкости двойного слоя $C_{\text{дв}}$ (см. § 54б, § 40—42), которая вызывает протекание емкостной плотности тока $i_{\text{емк}}$ при заряджении или разряджении этого двойнослойного конденсатора.

Уравнение (2.510) связывает общее перенапряжение η с плотностью тока i так, как если бы электрод состоял из последовательно

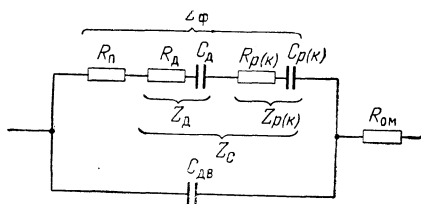


Рис. 113. Эквивалентная схема электрода с перенапряжениями перехода ($R_{\text{п}}$), диффузии ($R_{\text{д}}$, $C_{\text{д}}$) и реакции ($R_{\text{р}}$, $C_{\text{р}}$) (или кристаллизации $R_{\text{к}}$, $C_{\text{к}}$), учитывающая емкость двойного слоя $C_{\text{дв}}$ и омическое сопротивление электролита $R_{\text{ом}}$. ($Z_{\text{д}}$ — импеданс диффузии; $Z_{\text{р}}$ — импеданс реакции; $Z_{\text{с}}$ — концентрационный импеданс; $Z_{\text{Ф}}$ — фарадеевский импеданс.)

* Она называется также фарадеевским током.

включенных сопротивления перехода $R_{\text{п}}$, импеданса диффузии $Z_{\text{д}}$ и импеданса реакции $Z_{\text{р}}$ или импеданса кристаллизации $Z_{\text{к}}$. Для этого комплекса последовательно включенных сопротивлений Грэм²¹⁰ ввел термин *фарадеевский импеданс* $Z_{\text{ф}}$. Емкостная плотность тока $i_{\text{емк}}$ через двойнослойную емкость $C_{\text{дв}}$ вместе с плотностью тока перехода i составляет общую плотность тока i_* . Поэтому вместо электрода можно представить себе цепь различных омических сопротивлений и емкостей так, как это показано на эквивалентной схеме включения (см. рис. 113).

Величины $R_{\text{д}}$, $C_{\text{д}}$, $R_{\text{р}}$, $C_{\text{р}}$ ($R_{\text{к}}$, $C_{\text{к}}$) (см. § 62, § 72, § 77) зависят от частоты. $R_{\text{д}}$ и $C_{\text{д}}$ связаны соотношением $R_{\text{д}} = 1/\omega C_{\text{д}}$, которое соответствует емкостному сдвигу фаз на $\pi/4$ (равному 45°).

б) Сопротивления перехода и диффузии

Если химическая реакция (кристаллизация) незамедленна, импеданс реакции (кристаллизации) $Z_{\text{р}}$ (или $Z_{\text{к}} = 0$, а значит и $R_{\text{р}}$ (или $R_{\text{к}}) = 0$ и $C_{\text{р}}$ (или $C_{\text{к}}) = \infty$. Эквивалентная схема (см. рис. 113) при этом условии упрощается исключением из нее $R_{\text{р}}$ ($R_{\text{к}}$) и $C_{\text{р}}$ ($C_{\text{к}}$). Тогда получается эквивалентная схема, предложенная

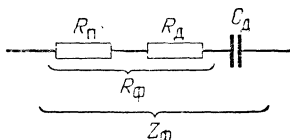


Рис. 114. Эквивалентная схема фарадеевского импеданса $Z_{\text{ф}}$ при замедленном протекании реакции перехода и диффузии.

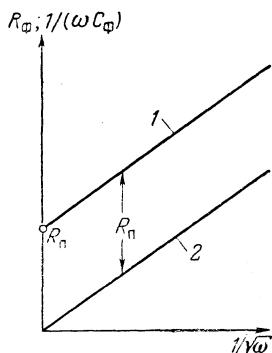


Рис. 115. Зависимость компонентов фарадеевского импеданса $R_{\text{ф}}$ и $1/(\omega C_{\text{ф}})$ от $1/\sqrt{\omega}$ для замедленных процессов перехода и диффузии:

$$\begin{aligned} 1 & \text{ — для } R_{\text{ф}} = R_{\text{п}} + R_{\text{д}}; \\ 2 & \text{ — для } 1/(\omega \cdot C_{\text{ф}}) = \\ & \quad = 1/(\omega \cdot C_{\text{д}}) \end{aligned}$$

Рэндлсом⁶⁵ и Эршлером¹²⁹, а позднее использованная Герिशером¹³⁵ и Феттером¹³⁶.

После расчета омического сопротивления $R_{\text{ом}}$ и емкости двойного слоя $C_{\text{дв}}$ для фарадеевского импеданса $Z_{\text{ф}}$ остается эквивалентная схема, показанная на рис. 114. Согласно уравнениям (2. 74) и (2. 178а), величины $R_{\text{ф}}$ и $1/\omega C_{\text{ф}}$, являющиеся компонен-

тами фарадеевского импеданса Z_{Φ} , прямо пропорциональны $1/\sqrt{\omega}$. Их можно представить следующим образом:

$$R_{\Phi} = R_{\Pi} + R_{\Gamma} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} \quad (2.520)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{1}{\omega C_{\Gamma}} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \sum \frac{v_j^2}{\sqrt{D_j}}$$

На рис. 115 показана зависимость R_{Φ} и $1/(\omega C_{\Phi})$ от $1/\sqrt{\omega}$. Наклон прямой зависит от концентраций c_j (в глубине раствора) и коэффициентов диффузии D_j . Расстояние между двумя параллельными линиями по ординате при всех частотах равно сопротивлению перехода R_{Π} .

в) Сопротивления реакции (кристаллизации) и диффузии

Эквивалентная схема фарадеевского импеданса Z_{Φ} при наложении перенапряжений диффузии и реакции (кристаллизации) показана на рис. 116. Здесь $Z_{\Phi} = Z_c$ или $Z_{\Phi} = Z_c + Z_{\kappa}$. При замедленности гомогенной реакции* из уравнений (2.178а) и (2.297) на основе этой эквивалентной схемы для омической R_{Φ} и емкостной $1/\omega C_{\Phi}$ компонент фарадеевского импеданса Z_{Φ} получается:

$$R_{\Phi} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \left[\sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} + \frac{v^2}{c \sqrt{D}} \cdot \sqrt{\frac{V 1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2 + \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \right] \quad (2.521)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \left[\sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} + \frac{v^2}{c \sqrt{D}} \cdot \sqrt{\frac{V 1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2 - \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \right]$$

Эта форма записи фарадеевского импеданса Z_{Φ} , выведенная Геришером²¹¹, представлена на рис. 117 в виде зависимости омической R_{Φ} и емкостной $1/(\omega C_{\Phi})$ компонент от $1/\sqrt{\omega}$.

* Замедленность кристаллизации нужно сравнивать только с замедленностью гетерогенной реакции.

При замедленности одновременно гетерогенной реакции и диффузии по Герिशеру¹⁶⁸ получается аналогичное соотношение*. Компонентам R_p и C_p импеданса реакции эквивалентной схемы (см. рис. 116), применимой и здесь, соответствуют теперь функции, данные в уравнении (2. 314 а, б) для последовательного включения. Вследствие этого омическая ($R_c = R_\Phi$) и емкостная $1/(\omega C_c) = 1/(\omega C_\Phi)$ компоненты фарадеевского импеданса в данном случае равны

$$R_\Phi = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \sum \frac{v_j^2}{\bar{c}_j \sqrt{D_j}} + \frac{v^2}{ck} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \right] \quad (2. 522)$$

$$\frac{1}{\omega C_\Phi} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \sum \frac{v_j^2}{\bar{c}_j \sqrt{D_j}} + \frac{v^2}{ck} \cdot \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \right]$$

Такое же соотношение получается для замедленной кристаллизации [причем \bar{c} — это концентрация ад-атомов, $\bar{c}_M = \bar{c}_{ад}$,

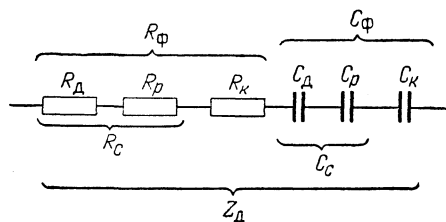


Рис. 116. Эквивалентная схема фарадеевского импеданса Z_Φ при замедленных диффузии и реакции (кристаллизации) $Z_\Phi = Z_c$ или $Z_\Phi = Z_c + Z_k$.

а k — константа скорости кристаллизации (см. § 77)]. Уравнение (2. 522) представлено на рис. 118. Штриховка показывает, что здесь, как и на рис. 117, доли диффузии и реакции (кристаллизации) аддитивно складываются, согласно определению, данному (см. § 78) в уравнении (2. 492).

Реакции адсорбции с равновесной поверхностной концентрацией c , а также и

внедрение атомов металла в кристаллическую решетку (гетерогенная реакция) можно описать уравнением (2. 522) и рис. 118. В интервале частот, в котором адсорбционное равновесие можно считать установившимся, Эршлер¹²⁹ рассмотрел выражение, подобное уравнению (2. 522), для которого в эквивалентной схеме $R_p = 0$ и $C_p = \text{const}$.

* Уравнения, которые Герिशер вывел сложным образом, при распространении на множество диффундирующих веществ S_j принимают вид уравнения (2. 521).

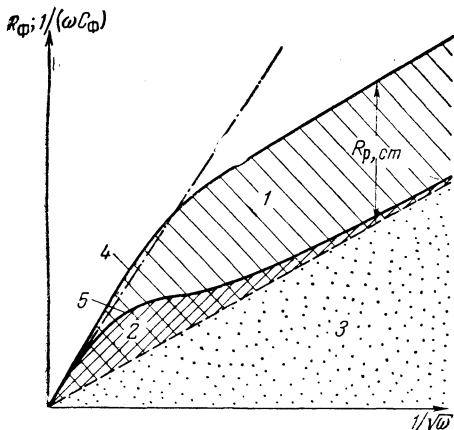


Рис. 117. Зависимость компонентов фарадеевского импеданса R_{Φ} (4) и $1/(\omega C_{\Phi})$ (5) от $1/\sqrt{\omega}$ при замедленной диффузии и гомогенной реакции:

1, 2 — области омической (R_p) и емкостной [$1/(\omega C_p)$] компонент импеданса гомогенной реакции (последовательное включение); 3 — область омической и емкостной компонент [$R_d = 1/(\omega C_d)$] импеданса диффузии.

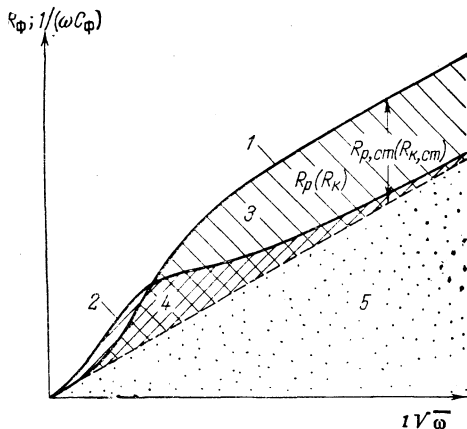


Рис. 118. Зависимость компонентов фарадеевского импеданса $R_{\Phi}(I)$ и $1/(\omega C_{\Phi})$ (2) от $1/\sqrt{\omega}$ при замедленной диффузии и гетерогенной реакции (кристаллизации):

3, 4 — омическая (R_p) и емкостная [$1/(\omega C_p)$] компоненты импеданса реакции (кристаллизации) при последовательном включении; 5 — омическая и емкостная [$R_d = 1/(\omega C_d)$] компоненты импеданса диффузии.

г) Сопротивления перехода, реакции (кристаллизации), диффузии и фарадеевский импеданс

Эквивалентная схема фарадеевского импеданса Z_{Φ} при замедленности одновременно перехода, реакции (кристаллизации) и диффузии показана на рис. 119 (см. также рис. 113). Омическая компонента R_{Φ} фарадеевского импеданса Z_{Φ} аддитивно складывается из омических компонент сопротивлений перехода, диффузии и реакции (кристаллизации)

$$R_{\Phi} = R_{\Pi} + R_d + R_p + R_k \quad (2.523a)$$

Точно также, по рис. 119 и предыдущему изложению, емкостные компоненты $1/(\omega C_d)$ и $1/(\omega C_p)$ или $1/(\omega C_k)$ аддитивно складываются в емкостную компоненту $1/(\omega C_{\Phi})$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{1}{\omega C_d} + \frac{1}{\omega C_p} + \frac{1}{\omega C_k} \quad (2.523б)$$

Зависимость общего фарадеевского импеданса от частоты как омической, так и емкостной компонент можно получить комбинированием рис. 115 с рис. 117 в рис. 120 для замедленного протекания гомогенной и комбинированием рис. 115 с рис. 118 в рис. 121 — для гетерогенной реакции. Вообще при этом остаются справедливыми уравнения (2.523а, б). Для сопротивления перехода R_{Π} при наличии только одной реакции перехода применимо уравнение (2.74) с валентностью перехода * z и плотностью тока

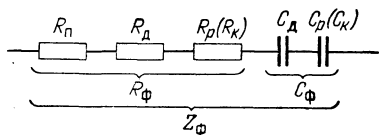


Рис. 119. Эквивалентная схема фарадеевского импеданса Z_{Φ} при замедленном протекании перехода (R_{Π}), диффузии ($R_{\text{Д}}$, $C_{\text{Д}}$) и реакции ($R_{\text{Р}}$, $C_{\text{Р}}$) или кристаллизации ($R_{\text{К}}$, $C_{\text{К}}$).

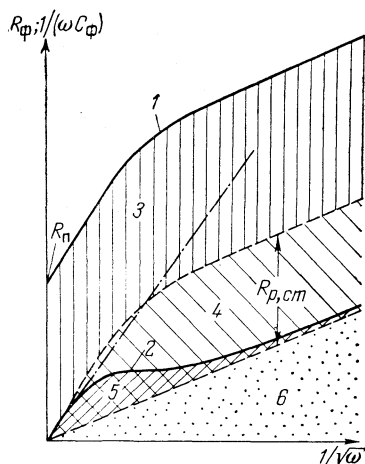


Рис. 120. Зависимость компонентов R_{Φ} (1) и $1/(\omega C_{\Phi})$ (2) фарадеевского импеданса Z_{Φ} от $1/\sqrt{\omega}$ при замедленном протекании различных стадий:

3 — перехода, R_{Π} ; 4—5 — гомогенной реакции, $R_{\text{Р}}$, $1/(C_{\text{Р}}\omega)$; 6 — диффузии, $R_{\text{Д}} = 1/(C_{\text{Д}}\omega)$. (Последовательное включение. Суммирование отдельных сопротивлений).

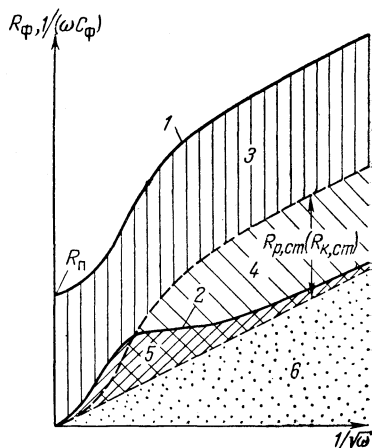


Рис. 121. Зависимость компонентов R_{Φ} (1) и $1/(\omega C_{\Phi})$ (2) фарадеевского импеданса Z_{Φ} от $1/\sqrt{\omega}$ при замедленном протекании различных процессов:

3 — перехода, R_{Π} ; 4, 5 — гетерогенной реакции, $R_{\text{Р}}$, $1/(C_{\text{Р}}\omega)$ или кристаллизации ($R_{\text{К}}$, $1/(C_{\text{К}}\omega)$; 6 — диффузии, $R_{\text{Д}} = 1/(C_{\text{Д}}\omega)$. (Последовательное включение).

* В принципе для окислительно-восстановительных электродов $z = 1$, а для электродов металл/ионы металла z — это валентность разряжающихся ионов металла.

обмена i_0 . Для окислительно-восстановительных электродов с n различными последовательными реакциями перехода и плотностями тока обмена $i_{0, \nu}$ сопротивление перехода $R_{\text{п}}$, по Феттеру¹⁵, дается уравнением (2. 75).

Для вычисления величин компонентов $R_{\text{д}}$ и $1/(\omega C_{\text{д}})$ импеданса диффузии $Z_{\text{д}}$ нужно использовать уравнение (2. 178а). В более сложных случаях, в которых вещество S_0 или $S_{\text{в}}$ реакции перехода находится в равновесии с веществами S_j суммарной электродной реакции, и концентрация которого велика по сравнению с \bar{c}_j , сопротивление диффузии более точно описывается уравнением

$$R_{\text{д}} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{\sum \frac{v_j^2}{\bar{c}_j \sqrt{D_j}}}{1 + \frac{\bar{c}}{v^2} \sqrt{D} \sum \frac{v_j^2}{\bar{c}_j \sqrt{D_j}}} = \frac{1}{\omega C_{\text{д}}} \quad (2. 524)$$

где \bar{c} — равновесная концентрация; D — коэффициент диффузии вещества S (S_0 , $S_{\text{в}}$).

Уравнение (2. 524) можно пояснить с помощью эквивалентной схемы с параллельным включением сопротивления диффузии в соответствии с уравнением (2. 178а)

$$R'_{\text{д}} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{v^2}{\bar{c} \sqrt{D}} = \frac{1}{\omega C'_{\text{д}}} \quad (2. 525)$$

Сопротивление реакции с компонентами $R_{\text{р}}$ и $1/(\omega C_{\text{р}})$, входящими в уравнение (2. 523а, б), описывается уравнениями (2. 297а, б) для замедленной гомогенной и (2. 314а, б) для замедленной гетерогенной реакций. В более сложных случаях, в которых замедленно протекает несколько реакций, $R_{\text{р}}$ и $1/\omega C_{\text{р}}$ можно получить суммированием соответствующих выражений для отдельных реакций. Образование обоих веществ S_0 и $S_{\text{в}}$ одной реакции перехода может быть лимитировано, например, одной медленной реакцией. При этом для S_0 стехиометрический фактор $\nu = \nu_0$ положителен, а для $S_{\text{в}}$ $\nu = \nu_{\text{в}}$ — отрицателен.

Однако образование вещества S может лимитироваться также последовательными медленными гомогенными и гетерогенными реакциями. Но и здесь соответствующие уравнения (2. 297) и (2. 314) складываются. Возможно также, что несколько последовательных медленных реакций будут только гетерогенными, как это можно ожидать, например, при внедрении ионов металла в металлическую решетку. При этом сопротивление реакции (кристаллизации) необходимо вычислять повторным применением уравнения (2. 314) для каждой медленной реакции и последующим сложением всех выражений. При наличии нескольких

последовательных медленных гомогенных реакций неоднократно применять уравнение (2. 297) и складывать результаты необходимо осторожно. Концентрации продуктов медленной реакции не всегда находятся в таком соотношении, при котором с хорошим приближением можно говорить о независимой диффузии. В таком случае диффузионные соотношения необходимо обсудить специально.

д) Различные параллельные пути реакции

Суммарная электродная реакция при определенных условиях может протекать различными путями со сравнимыми скоростями.

При этом одновременно могут протекать как различные реакции перехода, так и различные медленные химические реакции. Эквивалентная схема протекания одной и той же суммарной электродной реакции двумя полностью независимыми путями показана на рис. 122. При ускорении перехода и реакции ($R_{п,1}, R_{п,2} \rightarrow 0$; $Z_{р,1}, Z_{р,2} \rightarrow 0$), согласно определению, остается доля диффузии Z_d , кото-

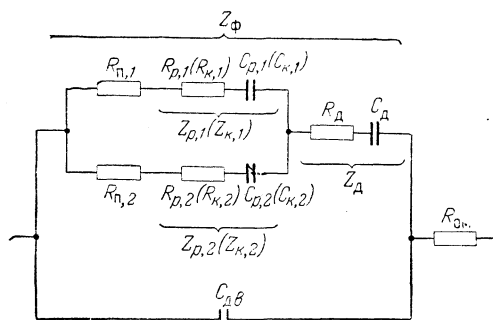


Рис. 122. Эквивалентная схема при двух различных параллельных, полностью независимых путях реакции (1 и 2).

рая не зависит от пути реакции. Поэтому в эквивалентную схему необходимо включать только одно диффузионное сопротивление $Z_d (R_d, C_d)$.

§ 82. Общее перенапряжение при гальваностатическом замыкании цепи

а) Перенапряжения диффузии и перехода

После моментального включения постоянного тока перенапряжение начинает возрастать от значения $\eta = 0$, асимптотически приближаясь к значению при постоянном токе, как это было установлено еще Лебланом²¹² и Райхинштейном²¹³. Если имеются все четыре вида перенапряжения, то общее перенапряжение $\eta(t)$ складывается из четырех членов $\eta_{п}(t) + \eta_{д}(t) + \eta_{р}(t) + \eta_{к}(t)$, каждый из которых может быть определен по методу, изложенному в § 79. Исследованием зависимости перенапряжения от времени

при включении тока занимались Ройтер, Юза и Полуян⁵¹, Гирст и Джулиар²¹⁴, Делахей с сотр.²¹⁵ и Лоренц⁵².

Простейшее соотношение получается для перенапряжения перехода. Часть плотности тока i_* , протекающего во внешней цепи, плотность тока перехода [ср. ур. (2. 41)]

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 526)$$

приводит к электрохимическому превращению по закону Фарадея. Другая часть — емкостная плотность тока $i_{\text{емк}}$ — расходуется на разряд или зарядные двойного слоя

$$i_{\text{емк}} = C_{\text{дв}} \frac{d\varepsilon}{dt} = C_{\text{дв}} \frac{d\eta}{dt} \quad (2. 527)$$

При равенстве общей плотности тока $i_* = i + i_{\text{емк}}$, по Ройтеру, Юзу и Полуяну⁵¹, из уравнений (2. 526) и (2. 527) получается следующее дифференциальное уравнение зависимости перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ от времени

$$\frac{d\eta_{\text{п}}}{dt} = \frac{1}{C_{\text{дв}}} \cdot \left\{ i_* - i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{\text{п}}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_{\text{п}}} \right] \right\} \quad (2. 528)$$

На рис. 123 схематически показана зависимость перенапряжения перехода от времени, отвечающая уравнению (2. 528).

Зависимость перенапряжения диффузии от времени после включения тока постоянной плотности уже была приведена в § 63 на основании исследований Занда¹³⁸ и Караогланова¹¹³. Правда, при этом не было принято во внимание замедляющее влияние емкости двойного слоя.

Влияние замедленного протекания одновременно реакции перехода и диффузии на зависимость перенапряжения от времени после включения постоянного тока было рассмотрено Берзинсом и Делахеем^{216, 217} (см. также⁵²) для суммарной электродной реакции $S_1 \rightleftharpoons S_2 + ze^-$. После распространения этих соотношений на обобщенную суммарную электродную реакцию [см. ур. (2. 80)] для кривой плотность тока — напряжение при применении электрохимических порядков реакции $z_{\text{o}, j}$ и $z_{\text{в}, j}$ и

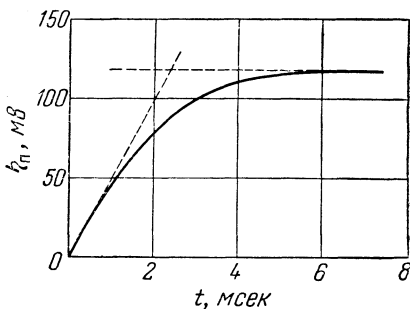


Рис. 123. Зависимость перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ от времени [по ур. (2. 528)] для частного примера: $i - 1 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$; $i_0 = 0,1 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$; $\alpha = 0,5$; $z - 1$; $C_{\text{дв}} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$.

валентности перехода z по уравнениям (2. 30) и (2. 31) получается выражение

$$i = i_0 \cdot \left[\prod \left(\frac{c_j}{\bar{c}_j} \right)^{z_{B,j}} \cdot e^{\frac{azF}{RT} \eta} - \prod \left(\frac{c_j}{\bar{c}_j} \right)^{z_{0,j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta} \right] \quad (2. 529)$$

Концентрации c_j в момент времени $t = 0$ равны равновесным концентрациям \bar{c}_j . Под влиянием процессов диффузии, по Занду¹³⁸ и Караогланову¹¹³, они изменяются при включении тока пропорционально корню квадратному из времени \sqrt{t} . В соответствии с уравнениями (2. 186) и (2. 182) эта временная функция

$$\frac{c_j}{\bar{c}_j} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{iv_j}{zF\bar{c}_j\sqrt{D_j}} \cdot \sqrt{t} = \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}} \quad (2. 530)$$

зависит от *переходного времени* τ_j , относящегося к веществу S_j . Подстановка выражения c_j/\bar{c}_j из уравнения (2. 503) в (2. 529) приводит к зависимости перенапряжения $\eta(t) = \eta_{\text{п}}(t) + \eta_{\text{д}}(t)$ от времени t в следующем виде:

$$i = i_0 \left[\prod \left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}} \right)^{z_{B,j}} \cdot e^{\frac{azF}{RT} \eta} - \prod \left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}} \right)^{z_{0,j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta} \right] \quad (2. 531)$$

Конечно, здесь перенапряжение η содержится только в суммарном виде для момента времени $t = 0$ включения постоянной плотности тока i (гальваностатическое включение). Знак перед корнем $\sqrt{t/\tau_j}$ нужно выбирать по знаку величины iv_j для соответствующего вещества*.

Доля перенапряжения диффузии $\eta_{\text{д}}(t)$ находится с помощью уравнения (2. 502) или (2. 504) для разделения общего перенапряжения путем перехода $i_0 \rightarrow \infty$. При этом выражение в квадратных скобках уравнения (2. 531) становится равным нулю, так что для перенапряжения диффузии имеем при $z = n$

$$\eta_{\text{д}}(t) = \frac{RT}{zF} \cdot \sum (z_{0,j} - z_{B,j}) \cdot \ln \left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}} \right) \quad (2. 532)$$

Так как $z_{0,j} - z_{B,j}$, по уравнению

$$\frac{z_{0,j} - z_{B,j}}{z} = \frac{v_j}{n} \quad (2. 532a)$$

всегда связана с валентностью перехода z , с валентностью электродной реакции n и со стехиометрическим коэффициентом v_j

* Для $1 \pm \sqrt{t/\tau_j}$ в уравнениях (2. 530), (2. 531) и (2. 532) точнее следовало бы писать $1 + (iv_j / |i\tau_j|) \sqrt{t/\tau_j}$.

вещества S_j , к которому относится и n , то уравнение (2. 532) идентично уравнению (2. 187).

Разность между $\eta(t)$ и $\eta_d(t)$ составляет перенапряжение перехода $\eta_{\text{п}}(t) = \eta(t) - \eta_d(t)$, также зависящее от времени. Перенапряжение диффузии в момент времени $t = 0$, по уравнению (2. 532) $\eta_d = 0$, так что начальное перенапряжение $\eta(0)$ равно начальному значению перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}(0)$. Это начальное значение $\eta_{\text{п}}(0)$ находят по следующему уравнению

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{\text{п}}(0)} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_{\text{п}}(0)} \right] \quad (2. 533)$$

которое вытекает из уравнения (2. 531).

В момент времени $t = 0$ после включения тока должно было бы установиться уже полное перенапряжение перехода $\eta_{\text{п}}(0)$. Однако из-за наличия емкости двойного слоя это перенапряжение устанавливается только через определенное время. Поэтому зависимость перенапряжения от времени $\eta(t)$ по уравнению (2. 531) нарушается. Берзинс и Делахей²¹⁶ получили более сложную временную зависимость перенапряжения при наложении перенапряжений перехода и диффузии с учетом емкости двойного слоя. Наличие емкости двойного слоя не дает возможности определения очень высоких плотностей тока обмена этим методом.

При *высоких перенапряжениях* перехода $\eta_{\text{п}} \gg RT/zF$ обратной реакцией при решении уравнения (2. 531) можно пренебречь, так что в первом приближении справедливо выражение для анодной составляющей плотности тока; при $i \gg i_0$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \cdot \left[\ln \frac{i}{i_0} - \sum z_{\text{в}, j} \cdot \ln \left(1 \pm \sqrt{\frac{i}{\tau_j}} \right) \right] \quad (2. 534a)$$

для катодной, при $-i \gg i_0 > 0$:

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha) z F} \cdot \left[\ln \left(-\frac{i}{i_0} \right) - \sum z_{\text{о}, j} \cdot \ln \left(1 \pm \sqrt{\frac{i}{\tau_j}} \right) \right] \quad (2. 534б)$$

Уравнения (2. 534) в более простой форме только для одного вещества S_j и $z_{\text{в}, j} = 1$ было дано Делахеем и Берзинсом²¹⁸, Смутеком²¹⁹ и Лоренцом⁵². По этим уравнениям можно находить не только перенапряжение перехода $\eta_{\text{п}}(0)$, но и электрохимические порядки реакций $z_{\text{о}, j}$ или $z_{\text{в}, j}$.

Дальнейшее упрощение уравнения (2. 531) также выполнили Берзинс и Делахей²¹⁷. При *малых перенапряжениях* $|\eta| \ll RT/zF$ и времени $t \ll \tau_j$ общее уравнение (2. 531) можно решить относительно η . При этом перенапряжение можно разделить на перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ и диффузии $\eta_d(t)$. После разложения в ряд функции e и степенного выражения, отбрасывания членов

высшего порядка и подстановки выражения для τ_j из уравнения (2. 183) получается

$$i = i_0 \cdot \left[\frac{zF}{RT} \eta - \sum \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{i}{zF} \cdot \frac{z_{B,j} - z_{O,j}}{c_j \sqrt{D_j}} \cdot \sqrt{t} \right] \quad (2. 535)$$

Так как разность анодных и катодных порядков электрохимических реакций, согласно уравнению (2. 532), равна стехиометрическому множителю $\nu_j = z_{O,j} - z_{B,j}$, а валентность электродной реакции $z = n$ (равна валентности перехода), то для перенапряжения

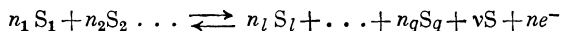
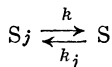
$$\eta(t) = \eta_{\text{ш}} + \eta_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{i}{i_0} + \sum \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{i}{zF} \cdot \frac{\nu_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} \cdot \sqrt{t} \right) \quad (2. 536)$$

$$\eta \ll RT/zF, \quad t \ll \tau_j, \quad z = n$$

Первый член уравнения соответствует перенапряжению перехода, зависимость которого от времени становится заметной только при учете членов более высокого порядка. Второй член представляет собой перенапряжение диффузии $\eta_{\text{д}}(t)$.

б) Наложение торможения перехода,
диффузии и реакции

Наличие замедленной химической реакции существенно усложняет зависимость потенциала $\eta(t)$ от времени после гальваностатического наложения тока. При этом понятнее всего влияние на величину переходного времени. Теоретически и экспериментально это переходное время исследовано Гирстом и Джуллиаром^{214, 220}, а также Делахеем с сотр.^{215, 221}. Правда, удалось рассмотреть только реакции первого порядка*. Для медленной гомогенной реакции**



со скоростью ν в нестационарных условиях можно воспользоваться II-ым диффузионным законом Фика (2. 247) в общем виде [см. ур. (2. 238)].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \nu \quad (2. 537)$$

* Сюда относятся также реакции квазипервого порядка, когда изменение концентрации второго вещества из-за большого избытка практически можно не учитывать.

** Для окисленного вещества S ν — положительно, а для восстановленного вещества ν — отрицательно.

Для реакции первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(\xi, t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c(\xi, t)}{\partial \xi^2} + k_j c_j(\xi, t) - kc(\xi, t) \\ \frac{\partial c_j(\xi, t)}{\partial t} &= D_j \frac{\partial^2 c_j(\xi, t)}{\partial \xi^2} - k_j c_j(\xi, t) + kc(\xi, t) \end{aligned} \quad (2.538)$$

где k_j и k — константы скорости реакций образования веществ S и S_j.

Делахей и Берзинс²¹⁵ вывели уравнение для переходного времени гомогенной реакции при гальваностатическом включении плотности тока, приняв упрощающее предположение

$$D_j = D$$

и условии $\bar{c}_{h \neq j} \gg \bar{c}_j$

$$|i| \sqrt{\tau_p} = \frac{n}{|v|} \cdot F(\bar{c}_j + \bar{c}) \frac{\sqrt{\pi D}}{2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{|i|}{K \sqrt{k_j + k}} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{(k_j + k) \tau_p}) \quad (2.539)$$

$$K = \bar{c}/\bar{c}_j = k_j/k$$

где K — константа равновесия реакции; $\operatorname{erf}(x)$ — интеграл ошибок Гаусса*.

Уравнению (2.539) можно придать более наглядную форму, введя в него $i \sqrt{\tau_d}$ для чистой диффузии из уравнения (2.183) и стационарную предельную плотность тока реакции i_p из уравнения (2.257).

$$|i| \cdot \sqrt{\tau_p} = |i| \cdot \sqrt{\tau_d} \cdot \left[1 - \frac{i}{i_p} \cdot \frac{\operatorname{erf}(\sqrt{(k_j + k) \tau_p})}{(1 + K)^{3/2}} \right] \quad (2.539a)$$

$$\text{где } |i| \cdot \sqrt{\tau_d} = \frac{n}{|v|} \cdot F(\bar{c}_j + \bar{c}) \cdot \frac{\sqrt{\pi D}}{2}$$

$$i_p = -\frac{n}{v} \cdot F \cdot \sqrt{D \bar{c} v_0}$$

Для больших переходных времен τ_p , а значит и низких плотностей тока i , при которых $(k_j + k) \tau_p > 4$ интеграл ошибок**

$$\operatorname{erf}(\sqrt{(k_j + k) \tau_p}) \approx 1$$

* Интеграл ошибок Гаусса [см. ур. (2.323)] равен

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-u^2} du$$

** $\operatorname{erf} 2 = 0,995$; $\operatorname{erf} 1$ уже равен $0,843$.

так что, согласно Делахею ²²², уравнение (2. 539) упрощается:

$$i \sqrt{\tau_p} = i \sqrt{\tau_d} - \frac{\sqrt{\pi}}{2K \sqrt{k_j + k}} \cdot i \quad (2. 540)$$

при $(k_j + k) \tau_p > 4$

При низких плотностях тока, согласно уравнению (2. 540) произведение $i \sqrt{\tau_p}$ является линейной функцией i , что можно видеть также из рис. 124. На рисунке для конкретного случая

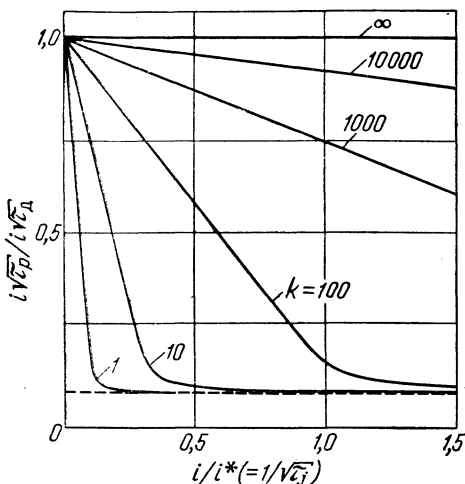


Рис. 124. Зависимость [по ур. (2. 539)] переходного времени τ_p от плотности тока i или $1/\sqrt{\tau_j}$ при наличии замедленной гомогенной реакции первого порядка и наложении замедленной диффузии (+ перехода) при различных константах скорости реакции k (сек^{-1}) (числа на кривых) по Делахею и Берзинсу ²¹³ [Пунктирная кривая соответствует ур. (2. 542)].

столько мало, что $(k_j + k) \tau_p < 0,1$, уравнение (2. 539) принимает простой вид *

$$|i| \cdot \sqrt{\tau_p} = \frac{n}{|\nu|} \cdot F \bar{c} \cdot \frac{\sqrt{\pi D}}{2} = \frac{i \sqrt{\tau_d}}{1 + 1/K} \quad (2. 542)$$

$(k_j + k) \tau_p < 0,1$

* Предельное значение интеграла ошибок при малом аргументе

$$\lim_{x \rightarrow 0} \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x.$$

с константой равновесия $K = \frac{k_j}{k} = 0,1$ и различными константами скоростей k (сек^{-1}) представлена функция (2. 539) в зависимости от i в единицах плотности тока i^* ; переходное время при чистой диффузии $\tau_d = 1 \text{ сек}$.

При малых константах равновесия $K \ll 1$ и больших переходных временах $k \tau_p > 4$ уравнение (2. 539) упрощается дальше

$$\sqrt{\tau_p} = \sqrt{\tau_d} \cdot \left(1 - \frac{i}{i_p}\right) \quad (2. 541)$$

$$i_p = -\frac{n}{\nu} \cdot F \cdot \sqrt{D \bar{c} \nu_0}$$

где i_p — стационарная предельная плотность тока реакции.

При высоких плотностях тока, когда τ_p настолько мало, что $(k_j + k) \tau_p < 0,1$, уравнение (2. 539) принимает простой вид *

Следовательно, произведение $i\sqrt{\tau_p}$ при более высоких плотностях тока, как это видно и из рис. 124, снова становится постоянным. В этих условиях плотность тока уже настолько высока, а, значит, время реакции (переходное время τ_p) и толщина реакционного слоя $\delta_p \approx \sqrt{2D\tau_p}$ настолько малы, что при достижении $c = 0$ практически никакого превращения по реакции $S_j \rightarrow S$ уже нет. Поэтому электродная реакция осуществляется за счет запаса вещества S с концентрацией \bar{c} , и переходное время принимает значение чисто диффузионного переходного времени по S .

Уравнение для переходного времени при замедленном протекании гетерогенной химической реакции 1-го порядка вывели Гирст и Джулиар^{214, 220}. В основу была положена та же последовательность реакций, что и при рассмотрении замедленной гомогенной реакции. Только реакция $S_j \rightleftharpoons S$ здесь гетерогенная. Обобщая вывод Гирста и Джулиара на порядок реакции p_j или p , скорость гетерогенной реакции $v = -vi/nF$ можно выразить через плотность тока:

$$i = -\frac{n}{v} F [k_j \cdot c_j(0, t)^{p_j} - k \cdot c(0, t)^p] \quad (2. 543)$$

где k_j — константа скорости гетерогенной реакции; p_j — порядок реакции образования вещества S по реакции $S_j \rightarrow S$, отнесенный к концентрациям $c_j(0, t)$ и $c(0, t)$ веществ S_j и S в электролите в непосредственной близости к поверхности электрода $\xi = 0$; k и p — соответствующие величины для обратной реакции $S \rightarrow S_j$

Когда поверхностная концентрация вещества S достигает значения $c = 0$, что соответствует также $c(0, t) = 0$, скорость реакции и плотность тока i принимают максимальное значение, т. е. значения предельной плотности тока реакции $i_p(c_j)$, причем так как концентрация $c(t) = c(0, t) = 0$, то перенапряжение $\eta = (vRT/nF) \cdot \ln [c(0, t)/\bar{c}]$ растет беспрестанно. Так как одновременно достигается переходное время τ_p , то $c(\tau_p) = c(0, \tau_p) = 0$.

Так как в результате реакции по закону Фарадея концентрация $c_j(0, t)$ вещества S у поверхности электрода является функцией плотности тока i (см. § 63), то переходное время при гетерогенной реакции достигается только тогда, когда предельная плотность тока реакции $i_p(c_j) = i_p[c_j(i)]$ равна гальваностатической плотности тока i .

Согласно уравнению (2. 543), $i_p(c_j)$ при $c(0, \tau_p) = 0$ в момент времени $t = \tau_p$ равна

$$i_p(c_j) = -\frac{n}{v_j} \cdot F \cdot k_j \cdot c_j(0, \tau_p)^{p_j} \quad (2. 544)$$

Концентрация $c_j(0, \tau_p)$ у поверхности электрода в соответствии с уравнением (2. 182) равна

$$c_j(0, \tau_p) = \bar{c}_j - \frac{2\nu_j i \sqrt{\tau_p}}{nF \sqrt{\pi D_j}} \quad (2. 545)$$

Совмещая уравнения (2. 544) и (2. 545) и учитывая, что $i_p = i$, получим

$$i \sqrt{\tau_p} = -\frac{nF}{2\nu_j} \sqrt{\pi D_j} \left[\bar{c}_j - \left(\frac{|\nu_j \cdot i|}{nF k_j} \right)^{1/p_j} \right] \quad (2. 546)$$

Согласно уравнению (2. 183)

$$i \sqrt{\tau_d} = -\frac{nF}{2\nu_j} \sqrt{\pi D_j} \cdot \bar{c}_j$$

т. е. первый член в правой части уравнения (2. 546) представляет собой чисто диффузионное переходное время τ_d , а по уравнению (2. 544) второй член уравнения (2. 546)

$$-\frac{nF}{\nu_j} \cdot k_j \cdot \bar{c}_j^{p_j} = \bar{i}_p$$

т. е. является предельной плотностью тока реакции \bar{i}_j , которая возникла бы, если бы концентрация вещества S_j у поверхности не уменьшилась. Таким образом, из уравнения (2. 546) получается для гетерогенной реакции более наглядное соотношение

$$i \sqrt{\tau_p} = i \sqrt{\tau_d} \left[1 - \left(\frac{i}{\bar{i}_p} \right)^{1/p_j} \right] \quad (2. 547)$$

$$\bar{i}_p = -\frac{n}{\nu_j} F k_j \bar{c}_j^{p_j} = -\frac{n}{\nu_j} F v_0$$

График зависимости $i \sqrt{\tau_p}$ от i^{1/p_j} по уравнению (2. 547) представляет собой прямые линии, подобные показанным на рис. 124, из наклона которых можно определить \bar{i}_p , а значит и константу скорости k_j .

При $p_j = 1$ (реакция первого порядка) уравнение (2. 546) переходит в форму, полученную Гирстом и Джулиаром²²³.

$$i \sqrt{\tau_p} = \frac{\sqrt{\pi D_j}}{2} \left(\frac{n}{\nu} F \bar{c}_j - \frac{i}{k_j} \right) \quad (2. 546a)$$

При всех рассмотренных переходных временах необходимо учитывать только диффузионные и реакционные явления. Замедленный переход влияет не на величины переходных времен, обусловленных диффузией и реакцией, а на значения потенциалов. Поэтому измерениями переходных времен переходные эффекты можно отделить от эффектов диффузии и реакции.

§ 83. Общее перенапряжение при потенциостатическом замыкании цепи

При моментальном включении постоянного потенциала регистрируется зависимость плотности тока от времени $i(t)$, из которой тоже можно определить параметры замедленной электродной реакции. Экспериментально включение постоянного потенциала возможно только при помощи специального устройства, к которому предъявляются жесткие аппаратные требования. Для этой цели используются «потенциостаты»²²⁴⁻²²⁶, которые поддерживают определенный потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения практически независимым от плотности тока, причем через электрод сравнения протекает только чрезвычайно малый ток*.

При замедленности только диффузии плотность тока, согласно Коттрелю¹⁴¹, обратно пропорциональна \sqrt{t} , как это видно из уравнений (2. 204) и (2. 207). Если пренебречь влиянием емкости двойного слоя, то плотность тока i в момент времени $t = 0$ принимает бесконечно большое значение. Для потенциостатической зависимости плотности тока от времени при замедленности реакции Коутенцим^{169, 170} и одновременно Делахеем и Стилом¹⁷¹ и Миллером¹⁷² были выведены уравнения (2. 332) и (2. 334). В этом случае плотность тока при $t = 0$ теоретически также принимает бесконечно большое значение. Кроме того, ими рассмотрена замедленность одновременно диффузии и реакции применительно к полярографии.

В действительности плотность тока i на электроде, которая приводит к превращению по закону Фарадея**, благодаря более или менее сильной ограниченности скорости перехода, никогда не принимает бесконечно большого значения. Поэтому к моменту времени $t = 0$ концентрация еще не может измениться, так что концентрационное перенапряжение $\eta_c(t = 0) = \eta_d + \eta_r$ должно быть равно нулю. Если не учитывать омическое падение напряжения в электролите, то наложенное потенциостатическим методом перенапряжение в момент времени $t = 0$ должно быть исключительно перенапряжением перехода. Поэтому при рассмотрении зависимости тока от времени необходимо учитывать одновременно влияние и диффузии и реакции перехода***, как это уже было

* При использовании электронных потенциостатов это только сеточный ток входной лампы.

** Здесь i — только плотность тока перехода (фарадеевский ток) в отличие от емкостной плотности тока $i_{\text{емк}} = C_{\text{дв}} dc/dt$, которым заряжается емкость двойного слоя $C_{\text{дв}}$. Вместе они составляют общую плотность тока $i_* = i + i_{\text{емк}}$.

*** Замедленность реакции здесь также можно не учитывать.

рассмотрено Смутеком ²²⁷, Камбарой и Тачи ²²⁸, Делахеем ²²⁹ и Гершпером и Фильштихом ^{230, 231}.

Все эти авторы из-за математических трудностей смогли разобрать только простейшую суммарную электродную реакцию



которая является одновременно и реакцией перехода с валентностью перехода z . Для описания диффузии здесь вновь нужно воспользоваться II-ым законом Фика, т. е. уравнением (2.179):

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c_0}{\partial \xi^2} \quad (2.549a)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial \xi^2} \quad (2.549b)$$

а для плотности тока перехода i — уравнением (2.529):

$$i = i_0 \cdot \left[\frac{c_B}{c_0} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - \frac{c_0}{c_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2.550)$$

Граничные условия те же, что и для уравнения (2.200) и (2.202) *

$$c_0(\xi, 0) = \bar{c}_0 \quad c_B(\xi, 0) = \bar{c}_B \quad (2.551a)$$

$$c_0(\infty, t) = \bar{c}_0 \quad c_B(\infty, t) = \bar{c}_B \quad (2.551b)$$

$$i = -zFD_0 \left(\frac{\partial c_0}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = +zFD_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \quad (2.551b)$$

Отсюда выводится уравнение зависимости плотности тока перехода от времени при замедленном переходе и диффузии **:

$$i = i(0) \cdot e^{\lambda^2 t} \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t})$$

$$\lambda = \frac{i_0}{zF} \left[\frac{1}{\bar{c}_B \sqrt{D_B}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} + \frac{1}{c_0 \sqrt{D_0}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2.552)$$

$$i(0) = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right]$$

Следовательно, плотность тока $i(t, \eta)$, которая зависит от времени t и от потенциостатически наложенного перенапряжения

* $\nu_0 = +1$; $\nu_B = -1$.

** Здесь $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$.

$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$, определяется плотностью тока обмена i_0 , коэффициентом перехода α , равновесными концентрациями c_0 и c_b и коэффициентами диффузии D_0 и D_b веществ S_0 и S_b . При $t = 0$ уравнение (2. 552), как это и следовало ожидать, переходит в уравнение начальной плотности тока

$$i(0) = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 553)$$

Поэтому в момент времени $t = 0$ имеется только перенапряжение перехода $\eta_{\text{п}} = \eta$.

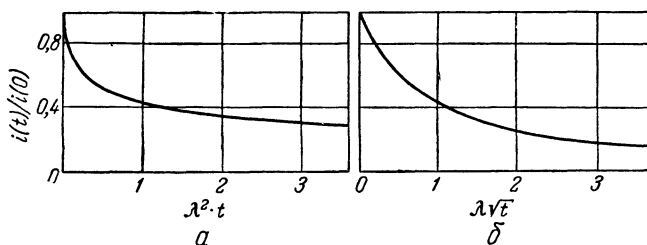


Рис. 125. Зависимость плотности тока перехода $i_{\text{п}}$ [в единицах начальной плотности тока $i(0)$] от времени [по ур. (2. 552)] при замедленности одновременно перехода (i_0, α) и диффузии (c, D) после потенциостатического включения потенциала (η) в момент времени $t = 0$.

На рис. 125 показана зависимость плотности тока i , отнесенной к начальной плотности тока $i(0)$, от времени t или \sqrt{t} в единицах $1/\lambda^2$ или $1/\lambda$, согласно вычислениям Гершпера и Фильштиха²³⁰. При $\lambda \sqrt{t} \ll 1$, т. е. при малых временах, для плотности тока применимо приближенное уравнение

$$i = i(0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \sqrt{t} \right) \quad (2. 554)$$

которое получается из уравнения (2. 552). Рис. 125 иллюстрирует линейную зависимость плотности тока от \sqrt{t} при малых временах.

Приближенное выражение для больших времен $\lambda \sqrt{t} \gg 1$ Гершпер и Фильштих²³⁰ вывели из уравнения (2. 552):

$$i = i(0) \frac{1}{\sqrt{\pi} \lambda \sqrt{t}} \quad (2. 555)$$

При этом для $i(0)/\lambda$ из уравнения (2. 552) получается выражение

$$\frac{i(0)}{\lambda} = zF\bar{c}_0\bar{c}_B\sqrt{D_0D_B} \frac{1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta}}{\bar{c}_0\sqrt{D_0} + \bar{c}_B\sqrt{D_B} \cdot e^{-\frac{zF}{RT}\eta}} \quad (2. 555a)$$

Следовательно, $i(0)/\lambda$ не зависит от величин i_0 и α для реакции перехода. Отсюда можно заключить, что при $\lambda\sqrt{t} \gg 1$ практически имеется только перенапряжение диффузии $\eta \approx \eta_d$. Действительно, уравнения (2. 555) и (2. 555a) получаются также из уравнений (2. 204), (2. 208a) и (2. 208б) для замедленной диффузии при потенциостатическом включении перенапряжения. Доли перенапряжений перехода $\eta_{\text{п}}(t)$ и диффузии $\eta_d(t)$ можно определить также, исходя из уравнений (2. 552) и (2. 505) и используя уравнение (2. 208a, б); в сумме они дают заданное общее перенапряжение, которое не зависит от времени $\eta = \eta_{\text{п}}(t) + \eta_d(t) = \text{const}$.

Зависимость плотности тока от времени для замедленных перехода и реакции при потенциостатических условиях до сих пор еще не разобрана.

В общем виде при потенциостатическом включении перенапряжения необходимо учитывать влияние емкости двойного слоя, которое проявляется в дополнительной к i емкостной плотности тока $i_{\text{емк}} = C_{\text{дв}} d\epsilon/dt$. При беглом рассмотрении можно принять, что с «идеальным» потенциостатом изменение потенциала $\Delta\epsilon = \eta$ в течение $\Delta t \rightarrow 0$ совершается при протекании емкостной плотности тока $i_{\text{емк}} \rightarrow \infty$. При этом должно было бы выполняться условие $\Delta t \cdot i_{\text{емк}} = C_{\text{дв}} \Delta\epsilon$, так что теоретически при достаточно мощном потенциостате возможно заряджение двойного слоя кратковременным, но большим броском тока. Однако на практике даже с лучшим потенциостатом невозможно наложить потенциал электрода в течение определенной постоянной времени.

Любой потенциостат накладывает потенциал относительно электрода сравнения, который соединен с исследуемым электродом при помощи электролитически проводящего соединения. При протекании тока плотностью $i_* = i + i_{\text{емк}}$ по закону Ома в объеме этого электролита $R_{\text{ом}}$ имеется разность потенциалов. При применении капилляра Лuggина — Габера между капилляром и поверхностью электрода сопротивление электролита равно $R_{\text{ом}}$. Поэтому заряжающаяся система состоит из емкости $C_{\text{дв}}$ и омического сопротивления $R_{\text{ом}}$, включенных последовательно. Постоянная времени такой цепи равна

$$\tau_{\text{емк}} = c_{\text{дв}} R_{\text{ом}}$$

и зависит в основном от сопротивления $R_{\text{ом}}$. Даже наилучший потенциостат не может сократить это время установления потен-

циала. Плотность тока перехода i_{Π} , не осложненную диффузией, можно определить по методу Фрумкина и Тедорадзе²⁰⁷ и при наложении перенапряжений перехода и диффузии. При потенциале, заданном потенциостатически, плотность тока при достаточно сильном диффузионном торможении существенно зависит от толщины диффузионного слоя δ или числа оборотов $m = \omega/2\pi$ вращающегося дискового электрода.

Необходимо выбрать такой потенциал ε , при котором обратной реакцией перехода можно пренебречь. Следовательно, перенапряжение должно быть настолько большим, чтобы измерялся только i_+ или i_- . Тогда получается математическое соотношение, эквивалентное уравнению (2. 496):

$$i = i_{\Pi} \cdot \Pi \left(1 - \frac{i}{i_{\Pi, j}} \right)^{z_{0, j}} \quad \text{или} \quad i = i_{\Pi} \cdot \Pi \left(1 - \frac{i}{i_{\Pi, j}} \right)^{z_{B, j}} \quad (2. 556)$$

с порядками электрохимических реакций $z_{0, j}$ (при $i < 0$) и $z_{B, j}$ (при $i > 0$).

Для вращающегося дискового электрода с числом оборотов $m = \omega/2\pi$ (об/сек) соответственно уравнению (2. 499) получается соотношение *

$$\frac{i}{\sqrt{\omega}} = A \left(1 - \frac{1}{i_{\Pi}^{1/q}} \cdot i^{1/q} \right) \quad (2. 557)$$

где

$$q = z_{0, j} \quad \text{при} \quad i < 0$$

$$q = z_{B, j} \quad \text{при} \quad i > 0$$

$$A = \frac{1}{4,75} \cdot \frac{n}{\nu_j} \cdot F D_j^{2/3} \cdot c_j \cdot \nu^{-1/6}$$

График зависимости $i/\sqrt{\omega}$ от $i^{1/q}$ должен представлять собой прямую линию, из наклона которой определяется значение $i_{\Pi}^{1/q}$. Если порядок электрохимической реакции $z_{0, j}$ или $z_{B, j} = 1$ ($q = 1$), то уравнение (2. 557) переходит в соотношение

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\Pi}} + \frac{1}{A \sqrt{\omega}} \quad (2. 557a)$$

полученное Фрумкинским и Тедорадзе²⁰⁷. Линейная экстраполяция прямой $1/i$, $1/\sqrt{\omega}$ на $1/\sqrt{\omega} = 0$ дает предельное значение $1/i_{\Pi}$ для замедленного перехода. Этот прием Фрумкин и Тедорадзе применили при исследовании хлорного электрода.

* Кинематическая вязкость η/ρ , как это общепринято, обозначена ν . Не смешивайте ее со стехиометрическим коэффициентом ν вещества S.

§ 84. Наложение перенапряжений диффузии и перехода в полярографии

Задача одновременного проявления перенапряжений диффузии и перехода на растущей ртутной капле вначале была затронута Рэндлсом⁶⁵ и Эйрингом, Маркером и Квогом²³² и далее развита независимо друг от друга рядом авторов, как Танака и Тамамуши²³³, Гото и Тачи²³⁴, Калусек и Токштейн²³⁵, Делакхей и Страссер²³⁶, Гоген и Шарло²³⁷, Курсье и Бадоз-Ламблинг²³⁸. Мейман²³⁹ решил эту задачу для водородного электрода, а Коутецкий²⁴⁰ — в общем виде, применив общую систему дифференциальных уравнений для растущей капли.

Как и при замедленности химической реакции, Коутецкий использовал II закон Фика, дополненный отражающим рост капли членом $(2\xi/3t)\partial c/\partial\xi$ в форме дифференциального уравнения (2. 219), уже применявшегося Ильковичем¹⁴⁷, в расчетах для окисленного вещества S_0 с концентрацией c_0 и для восстановленного вещества S_B с концентрацией c_B :

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_0}{\partial t} &= D_0 \frac{\partial^2 c_0}{\partial \xi^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\xi}{t} \cdot \frac{\partial c_0}{\partial \xi} \\ \frac{\partial c_B}{\partial t} &= D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial \xi^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\xi}{t} \cdot \frac{\partial c_B}{\partial \xi}\end{aligned}\quad (2. 558)$$

Уравнение (2. 558) является также упрощенной формой уравнения (2. 337). Однако граничные условия иные, чем данные уравнениями (2. 200) и (2. 337). Градиент концентрации $\partial c_0/\partial \xi$ или $\partial c_B/\partial \xi$ непосредственно у поверхности электрода $\xi = 0$, на основании первого закона Фика [см. ур. (2. 89)], если учесть, что

$$i = k_B c_B \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} - k_0 c_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon} \quad (2. 559)$$

является функцией концентраций $c_B(t)$ и $c_0(t)$ и заданного потенциала ε . Плотность тока, которая зависит еще от времени [по ур. (2. 39) или (2. 14)], можно при этом рассматривать как плотность тока перехода. Граничными условиями поэтому являются:

$$t = 0, \quad \xi \geq 0, \quad c_0 = \bar{c}_0, \quad c_B = \bar{c}_B \quad (2. 558a)$$

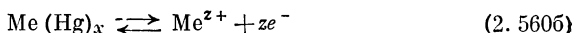
$$\begin{aligned}t > 0, \quad \xi = 0, \quad \left(\frac{+}{-}\right) z F D_B \frac{\partial c_B}{\partial \xi} &= - z F D_0 \frac{\partial c_0}{\partial \xi} = \\ &= i = k_B c_B \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon} - k_0 \cdot c_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon}\end{aligned}\quad (2. 558б)$$

$$\begin{aligned}t > 0, \quad \xi \rightarrow \infty \quad c_0 &\rightarrow \bar{c}_0 \\ \xi \rightarrow \left(\frac{+}{-}\right) \infty \quad c_B &\rightarrow \bar{c}_B\end{aligned}\quad (2. 558в)$$

Знак плюс, не заключенный в скобки, относится к окислительно-восстановительной реакции на ртути



Знак минус, заключенный в скобки, относится к реакции



т. е. к реакции металла, растворенного в ртути, со своими ионами, когда диффузия разрядившегося металла происходит внутри капли ($\xi < 0$). При этом $S_0 = Me^{z+}$, а $S_B = Me$ в амальгаме.

Наложение замедленных диффузии и перехода, а также перехода с замедленной предшествующей химической реакцией Коутецкому²⁴⁰ удалось математически свести к одной задаче. Мгновенный ток I зависит от времени t , прошедшего с начала роста капли

$$I = I_\infty \Phi(\chi)$$

при

$$\chi = \frac{1}{zF} \cdot \sqrt{\frac{12}{7}} \cdot \left[\frac{k_B}{\sqrt{D_B}} \cdot e^{\frac{\alpha zF}{RT} \varepsilon} - \frac{k_0}{\sqrt{D_0}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon} \right] \sqrt{t} \quad (2.561)$$

где I_∞ — ток, который протекал бы [по уравнению Ильковича (2.225)] в момент времени t , если бы перенапряжение перехода отсутствовало ($i_0 = \infty$), т. е. при замедленной диффузии; $\Phi(\chi)$ — функция, вычисленная Коутецким²⁴⁰ и приведенная в табл. 6 (стр. 303); ε — потенциал, входящий в зависимость тока от времени $I(t)$ как независимый параметр через величину χ .

Средний ток \bar{I} при данном потенциале ε равен

$$\bar{I} = \bar{I}_\infty \cdot \Phi(\chi) \approx \bar{I}_\infty \frac{\chi}{1,6 + \chi} = \bar{I}_\infty \cdot \frac{0,812 \cdot \left(\frac{k_B^*}{\sqrt{D_B}} + \frac{k_0^*}{\sqrt{D_0}} \right) \cdot \sqrt{\vartheta}}{1 + 0,812 \cdot \left(\frac{k_B^*}{\sqrt{D_B}} + \frac{k_0^*}{\sqrt{D_0}} \right) \cdot \sqrt{\vartheta}} \quad (2.562)$$

$$k_B^* = \frac{k_B}{zF} \cdot e^{\frac{\alpha zF}{RT} \varepsilon}; \quad k_0^* = \frac{k_0}{zF} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon}$$

где \bar{I}_∞ — чисто диффузионный ток по уравнению Ильковича (2.227) при уменьшении концентрации $\Delta c = \bar{c} - c$, которое соответствует потенциалу ε в отсутствие перенапряжения перехода ($i_0 = \infty$); $\Phi(\chi)$ — функция, которая дается уравнением (2.352) или (2.354)*; ϑ — период капания.

* Коутецкий²⁴⁰ приводит численный множитель 0,87. Это значение в точности должно быть равно 0,812, т. е. $\sqrt{21\pi/100}$. Ср., например¹⁸¹.

Из уравнения (2. 562) Брдичка ¹⁷⁵ вывел уравнение полярографической кривой ток — напряжение при наложении перенапряжений диффузии и перехода. В него нужно только ввести уравнение (2. 227) для среднего полярографического тока \bar{I}_d при замедленной диффузии. Из уравнения полярографической кривой (2. 234) при наличии чистой диффузии следует соотношение

$$\frac{\bar{I}_d}{I_\infty} = 1 + e^{\frac{zF}{RT} (\varepsilon - {}_0E_{1/2})} \quad (2. 563)$$

Учитывая, что при равновесном потенциале при кинетическом подходе уравнение (2. 39) имеет вид уравнения Нернста

$$\frac{\bar{c}_o}{c_B} = \frac{k_B^*}{k_o^*} = e^{\frac{zF}{RT} (\varepsilon - E_o)} \quad (2. 564)$$

и что по уравнению (2. 235) обратимый потенциал полуволны ${}_0E_{1/2}$ и E_o (нормальный потенциал) связаны соотношением*

$$\sqrt{\frac{D_o}{D_B}} = e^{\frac{zF}{RT} (E_o - {}_0E_{1/2})} \quad (2. 565)$$

из уравнений (2. 562) и (2. 563) получаем

$$\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d} = \frac{0,812 \cdot \sqrt{\frac{\vartheta}{D_o}} \cdot k_o^*}{1 + 0,812 \cdot \left(\frac{k_B^*}{\sqrt{D_B}} + \frac{k_o^*}{\sqrt{D_o}} \right) \cdot \sqrt{\vartheta}} \quad (2. 566)$$

Окончательно для полярографической кривой ток — напряжение, приняв во внимание уравнения (2. 564) и (2. 565)**, получим

$$\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} = e^{\frac{zF}{RT} (\varepsilon - {}_0E_{1/2})} + 1,23 \cdot \frac{zF}{k_o} \cdot \sqrt{\frac{D_o}{\vartheta}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon} \quad (2. 567)$$

При замедленном протекании реакции перехода *необратимый потенциал полуволны* ${}_0E_{1/2}$ становится значительно более отрицательным (катодный ток), чем *обратимый потенциал полуволны* ${}_0E_{1/2}$. Благодаря этому $e^{\frac{zF}{RT} (E_{1/2} - {}_0E_{1/2})} \ll 1$ и при потенциале полуволны этот член мал по сравнению с $(\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I} = 1$.

* Коэффициент активности здесь вообще не нужно учитывать.

** Ограничение $D_o = D_B$ и ${}_0E_{1/2} = E_o$, которое принимал Брдичка ¹⁷⁵, не нужно.

Поэтому для необратимого потенциала полуволны $E_{1/2}$ из уравнения (2. 567) следует:

$$E_{1/2} = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \cdot \ln \left(0,812 \cdot \frac{k_0}{zF} \cdot \sqrt{\frac{\phi}{D_0}} \right) \quad (2. 568)$$

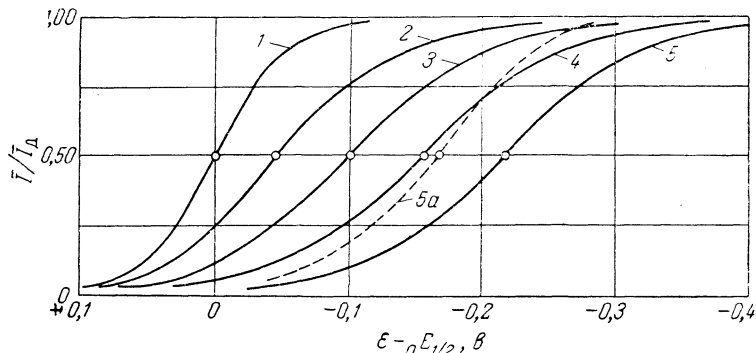


Рис. 126. Полярографические кривые ток — напряжение [по ур. (2. 567)] при замедленном протекании перехода и диффузии и различных константах скоростей k_0/zF катодной реакции перехода:

1 — $k_0/zF = \infty$ (замедлена только диффузия); 2 — $k_0/zF = 10^{-3}$; 3 — $3 \cdot 10^{-4}$; 4 — 10^{-4} ; 5 — $3 \cdot 10^{-5}$ см·сек⁻¹.
 Кривая 5а вычислена по Делакхему²²⁷ для $k_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ см·сек⁻¹ без поправки на расширение капли. [$\alpha = 0,5$; $z = 1$; $D_0 = 10^{-5}$ см²·сек⁻¹; $\phi = 3$ сек; $t = 25^\circ$ С (по Брджичке¹⁷⁸)]

На рис. 126 приведены полярографические кривые ток — напряжение, вычисленные по уравнению (2. 567) для различных констант скоростей реакции перехода k_0 . Штриховая кривая вычислена Делакхемом²²⁹ для значений кривой 5 без поправки на расширение капли.

§ 85. Фарадеевское выпрямление

При рассмотрении различных сопротивлений и импедансов поляризации: сопротивления перехода (см. § 54), импеданса диффузии (см. § 61, 62), импеданса реакции (см. § 71, 72), импеданса кристаллизации (см. § 77) и фарадеевского импеданса (см. § 81) предполагалось, что плотность тока является линейной функцией перенапряжения. Это предположение приближенно справедливо только при малых величинах перенапряжения $|\eta| \ll \ll RT/nF$.

Досс и Агарвал^{241, 242} открыли метод исследования электродных процессов, в котором для измерения кинетических параметров используется как раз нелинейность кривых ток — напряжение, в особенности их асимметрия в области катодного и анодного токов. Благодаря асимметрии зависимости ток — напряжение переменная

плотность тока $i = I \sin(\omega t)$ вызывает смещение среднего во времени значения потенциала от равновесного значения на небольшую величину $\Delta\bar{\eta}$. Этому эффекту Олдэм²⁴³ дал наименование «фарадеевское выпрямление»*. По сравнению с обычными переменноточковыми импедансными методами или методами гальваностатического и потенциостатического включения с помощью эффекта выпрямления при известных условиях можно изучать еще более быстрые электродные процессы. Необходимо, однако, указать, что использование этого метода требует определенных предположений о форме кривой ток — напряжение, которая именно для очень быстрых электродных процессов выявляется лишь с трудом.

Досс и Агарвал²⁴² развили вначале теорию для простой окислительно-восстановительной системы с равными концентрациями $c_o = c_b$ и коэффициентами диффузии $D_o = D_b$. После того как опыты Олдэма²⁴³ привели к не совсем правильным результатам, Баркер с сотрудниками²⁴⁴⁻²⁴⁶ и одновременно и независимо Вдовин²⁴⁷ разработали теорию и для $c_o \neq c_b$ и $D_o \neq D_b$. Делаксией с сотрудниками^{248, 249} рассмотрели выпрямление потенциала с учетом времени заряжения емкости двойного слоя. При переменном напряжении, заданном потенциостатически, возникает выпрямление тока. Этот эффект также был рассмотрен Мацудой и Делаксией²⁴⁸. Наконец, Делаксией, Сенда и Вейс^{249, 250} предложили обобщенный вариант теории для замедленного перехода, диффузии и реакции, предположив, что порядок электрохимической реакции для веществ S_o и S_b равен 1. Этому результату Сенда и Делаксией²⁵¹ придали еще более наглядную форму.

Ниже дается вывод уравнений Делаксии и сотрудниками²⁴⁹⁻²⁵¹, однако для этого выбран другой путь. Вывод, как у Делаксии, основан на простом соотношении плотность тока — перенапряжение (2. 505)

$$i = i_0 \cdot \left[\frac{c_b(i)}{c_b} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - \frac{c_o(i)}{c_o} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (2. 569)$$

Через электроды пропускается ток переменной плотности**

$$i = I \sin(\omega t) \quad (2. 570)$$

* Досс и Агарвал²⁴¹ вначале предложили выражение «редокскинетический эффект», который не получил признания. В действительности, здесь речь идет о выпрямляющем действии фарадеевского тока, поэтому удачный термин «фарадеевское выпрямление» применяется повсеместно.

** Плотность тока i в уравнении (2. 570) — это фарадеевская плотность тока. Дополнительная емкостная плотность тока $i_{\text{емк}}$ периодической перезарядки двойнослойной емкости, которая в некоторых условиях довольно велика, вначале не будет учитываться. Эффект выпрямления, вызываемый емкостью двойного слоя, описывается уравнением (2. 596).

которая обуславливает перенапряжение

$$\eta = I \left[R_{\Phi} \cdot \sin(\omega t) - \left(\frac{1}{\omega C_{\Phi}} \right) \cos(\omega t) \right] + \\ + \Delta I \left[R_{\Phi} \cdot \sin^2(\omega t) - \left(\frac{1}{\omega C_{\Phi}} \right) \cos^2(\omega t) \right] \quad (2.571)$$

Благодаря асимметрии соотношения ток — напряжение возникают вторичные колебания (обертоны) перенапряжения, из которых здесь будет учитываться только первое вторичное колебание с амплитудой ΔI . Все члены более высокого порядка с $|\eta| \ll \ll RT/zF$ опускаются, что является достаточным приближением. Несмотря на то, что среднее во времени значение плотности тока

$$i = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} I \sin \omega t \, dt = 0 \quad (2.572)$$

равно нулю, среднее значение $\Delta \bar{\eta}$ благодаря асимметрии [см. ур. (2.571)] имеет конечную величину

$$\Delta \bar{\eta} = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi/\omega} \eta(t) \, dt = \frac{1}{2} \Delta I \cdot \left[R_{\Phi}^2 + \left(\frac{1}{\omega C_{\Phi}} \right)^2 \right] \quad (2.573)$$

Здесь R_{Φ} и $1/\omega C_{\Phi}$ — омическая и емкостная компоненты фарадеевского импеданса. Для рассматриваемой простой окислительно-восстановительной системы с равными концентрациями и коэффициентами диффузии эти компоненты равны при замедленной диффузии

$$R_{\Phi} = R_{\text{н}} + R_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{1}{c \sqrt{D}} \\ \frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{1}{\omega C_{\text{д}}} = R_{\text{д}} = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{1}{c \sqrt{D}} \quad (2.574)$$

при замедленной гомогенной реакции

$$R_{\Phi} = R_{\text{н}} + R_{\text{р}} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{1}{c \sqrt{D}} \times \\ \times \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{k}{\omega} \right)^2 + \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega} \right)^2}} \quad (2.575)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{1}{\omega C_{\text{р}}} = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{1}{c \sqrt{D}} \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{k}{\omega} \right)^2 - \frac{k}{\omega}}{1 + \left(\frac{k}{\omega} \right)^2}}$$

и при замедленной гетерогенной реакции

$$R_{\Phi} = R_{\Pi} + R_p = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{k\bar{c}} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \quad (2.576)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{1}{\omega C_p} = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{k\bar{c}} \cdot \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2}$$

При синусоидальном переменном токе концентрации c_B и c_O изменяются при замедленной диффузии и реакции по синусоидальному закону без дополнительных вторичных колебаний. Согласно уравнениям (2.171) и (2.178a), (2.294) и (2.297) или (2.312) и (2.314) и при использовании омической и емкостной компонент импеданса диффузии и реакции R_+ и R_- и $1/\omega C_+$ и $1/\omega C_-$ (суммарное концентрационное перенапряжение) получается, что

$$\frac{c}{c'} = 1 + \frac{zF}{vRT} \cdot I \left[R_{\pm} \cdot \sin(\omega t) - \frac{1}{\omega C_{\pm}} \cdot \cos(\omega t) \right] \quad (2.577)$$

где $v_B = v_+ = -1$ и $v_O = v_- = +1$ *

Влияние изменений концентрации восстановленного вещества c_B на анодную составляющую плотности тока i_+ и окисленного вещества c_O на катодную составляющую плотности тока i_- нужно рассмотреть отдельно с помощью компонентов импеданса R_+ , $1/\omega C_+$ и R_- , $1/\omega C_-$.

Разложив экспоненциальные функции уравнения (2.569) в ряд и отбросив члены после члена с η^2 , получим:

$$e^{\frac{\alpha zF}{RT} \eta} = 1 + \alpha \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \eta + \frac{\alpha^2}{2} \cdot \left(\frac{zF}{RT}\right)^2 \cdot \eta^2 + \dots \quad (2.578)$$

$$e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta} = 1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta + \frac{(1-\alpha)^2}{2} \cdot \left(\frac{zF}{RT}\right)^2 \cdot \eta^2 - \dots$$

Подставив значение η из уравнения (2.571) в уравнение (2.578), а затем полученные выражения и уравнение (2.577) для c_B и c_O в уравнение (2.569), получим, наконец, функцию для плотности тока i , выраженную через омические компоненты $R_{\Phi} = R_{\Pi} + R_+ + R_-$ и через емкостные компоненты $1/\omega C_{\Phi}^* = 1/\omega C_+ +$

* Уравнение (2.577) сохраняет свою силу и при больших отклонениях c/\bar{c} от 1, несмотря на то, что R_{\pm} и C_{\pm} определены для $(1 - c/\bar{c}) \ll 1$.

+ $1/\omega C_-$ фарадеевского импеданса или импеданса диффузии или реакции

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_0} = & \frac{zF}{RT} \eta + \frac{2\alpha - 1}{2} \left(\frac{zF}{RT} \right)^2 \eta^2 - \frac{zF}{RT} I \left[(R_+ + R_-) \sin(\omega t) - \right. \\ & \left. - \left(\frac{1}{\omega C_+} + \frac{1}{\omega C_-} \right) \cos(\omega t) \right] - \left(\frac{zF}{RT} \right)^2 I^2 \left[R_\Phi \sin(\omega t) - \frac{1}{\omega C_\Phi} \cdot \cos(\omega t) \right] \times \\ & \times \left\{ \alpha \left[R_+ \sin(\omega t) - \frac{1}{\omega C_+} \cos(\omega t) \right] - (1 - \alpha) \left[R_- \sin(\omega t) - \frac{1}{\omega C_-} \cdot \cos(\omega t) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.579)$$

Согласно уравнению (2.572), интеграл уравнения (2.579) по t должен быть равен нулю. Значит

$$\int_0^{2\pi/\omega} \sin(\omega t) dt = 0 \quad \int_0^{2\pi/\omega} \cos(\omega t) dt = 0 \quad \int_0^{2\pi/\omega} \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t) dt = 0$$

и

$$\frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) dt = \frac{1}{2} \quad \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \cos^2(\omega t) dt = \frac{1}{2}$$

Кроме того, из уравнения (2.571), пренебрегая членами выше второго порядка, получим

$$\frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \eta^2 dt = \frac{I^2}{2} \left(R_\Phi^2 + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi^2} \right) \quad (2.580)$$

Для интеграла всего уравнения (2.579) с учетом уравнения (2.573) для $\Delta\bar{\eta}$, опять-таки пренебрегая членами выше второго порядка, получим

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{2\pi} \cdot \frac{1}{i_0} \int_0^{2\pi/\omega} i dt = 0 = & \frac{zF}{RT} \Delta\bar{\eta} + \frac{2\alpha - 1}{4} \cdot \left(\frac{zF}{RT} \right)^2 \cdot I^2 \cdot \left(R_\Phi^2 + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi^2} \right) - \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{zF}{RT} \right)^2 I^2 \left[\alpha \left(R_\Phi R_+ + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi C_+} \right) - (1 - \alpha) \cdot \left(R_\Phi R_- + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi C_-} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.581)$$

Подстановка амплитуды V колебания потенциала

$$\eta(t) = V \sin(\omega t + \delta):$$

$$V = I \sqrt{R_\Phi^2 + (1/\omega C_\Phi)^2} \quad (2.582)$$

в уравнение (2. 581) приводит к уравнению для величины постоянного напряжения $\Delta\bar{\eta}_\infty$ при $\bar{i} = 0$ (среднее во времени значение) *, предложенному Делаксеем с сотрудниками²⁴⁹⁻²⁵¹

$$\Delta\bar{\eta}_\infty = \frac{zF}{RT} V^2 \times \left[\frac{1-2\alpha}{4} + \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{R_\Phi R_+ + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi C_+}}{R_\Phi^2 + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi^2}} - \frac{1-\alpha}{2} \cdot \frac{R_\Phi R_- + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi C_-}}{R_\Phi^2 + \frac{1}{\omega^2 C_\Phi^2}} \right] \quad (2. 583)$$

Уравнение (2. 583) весьма существенно упрощается для конкретных примеров. Если замедленностью диффузии или реакции сравнительно с переходом заряда можно пренебречь, если, следовательно, можно принять, что $R_\Phi \approx R_\Pi \gg R_+, R_-, 1/\omega C_\Phi, 1/\omega C_+, 1/\omega C_-$, то уравнение (2. 583) переходит в уравнение для чистого перенапряжения перехода, уже предложенное Доссом и Агарвалом²⁴²:

$$\Delta\bar{\eta}_\infty = \frac{zF}{4RT} \cdot V^2 \cdot (1-2\alpha) \quad (2. 584)$$

При очень малом перенапряжении перехода, которым можно пренебречь, уравнение (2. 583) переходит в другую простую форму. Здесь нужно подставлять $R_\Pi = 0$; следовательно, $R_\Phi = R_+ + R_-$. Так как $1/\omega C_\Phi = 1/\omega C_+ + 1/\omega C_-$, то получается

$$\Delta\bar{\eta} = \frac{zF}{RT} \cdot V^2 \cdot \frac{R_+^2 - R_-^2 + \frac{1}{2C_+^2} - \frac{1}{2C_-^2}}{(R_+ + R_-)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_+} + \frac{1}{\omega C_-} \right)^2} \quad (2. 585)$$

При чистом перенапряжении диффузии для R_+ или R_- , согласно уравнению (2. 574), в общем виде можно написать

$$R_i = \frac{1}{\omega C_i} = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{1}{c_i \sqrt{D_i}} \quad (2. 586)$$

При этом уравнение (2. 585) принимает вид

$$\Delta\bar{\eta} = \frac{zF}{4RT} \cdot V^2 \cdot \frac{R_+ - R_-}{R_+ + R_-} \quad (2. 587)$$

* Индекс ∞ означает, что речь идет о стационарном конечном значении, которое устанавливается только спустя определенный, чаще всего короткий интервал времени.

После подстановки выражения для R_i из уравнения (2. 586) в (2. 587) для чистого перенапряжения диффузии получается *

$$\Delta\bar{\eta} = \frac{zF}{4RT} \cdot V^2 \cdot \frac{\bar{c}_0 \cdot \sqrt{D_0} - \bar{c}_B \cdot \sqrt{D_B}}{\bar{c}_0 \cdot \sqrt{D_0} + \bar{c}_B \cdot \sqrt{D_B}} \quad (2. 588)$$

Для $\bar{c}_0 \cdot \sqrt{D_0} = \bar{c}_B \cdot \sqrt{D_B}$, когда кривая ток — напряжение симметрична, так же как и для $\alpha = 0,5$, т. е. при перенапряжении только перехода, $\Delta\bar{\eta} = 0$, и эффекта выпрямления нет.

Так как омическая и емкостная компоненты импеданса в общем уравнении (2. 582) являются еще функциями частоты, то и $\Delta\bar{\eta}$ зависит от частоты. При низких частотах $\omega \rightarrow 0$ $\Delta\bar{\eta}_\infty$ принимает постоянное значение, которое определяется уравнением (2. 588). С другой стороны, и при достаточно высоких частотах $\omega \rightarrow \infty$ $\Delta\bar{\eta}_\infty$ принимает постоянное значение, определяемое уравнением (2. 584). При этом частота должна быть настолько большой, что сопротивлением диффузии или реакции можно пренебречь по сравнению с сопротивлением переноса, которое не зависит от частоты.

Если при достаточно высокой частоте сопротивления диффузии и реакции R_\pm , $1/\omega C_\pm$ по сравнению с сопротивлением перехода R_Π малы, т. е.

$$R_+ = 1/\omega C_+ \ll R_\Pi \approx R_\Phi \text{ и } R_- = 1/\omega C_- \ll R_\Pi \approx R_\Phi$$

то уравнение (2. 583) существенно упрощается ²⁴⁹

$$\Delta\bar{\eta} = \frac{zF}{RT} \cdot V^2 \cdot \left(\frac{1-2\alpha}{4} + \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{R_+}{R_\Pi} - \frac{1-\alpha}{2} \cdot \frac{R_-}{R_\Pi} \right) \quad (2. 589)$$

Если замедленных реакций нет, то после подстановки уравнения (2. 586) для $R_+ = 1/\omega C_+$ и $R_- = 1/\omega C_-$ и уравнения (2. 74) $R_\Pi = = (RT/zF)(1/i_0)$ получается

$$\Delta\bar{\eta}_\infty = \frac{zF}{RT} \cdot V^2 \cdot \left[\frac{1-2\alpha}{4} + \frac{i_0}{2\sqrt{2zF}} \cdot \left(\frac{\alpha}{c_B \sqrt{D_B}} - \frac{1-\alpha}{c_0 \sqrt{D_0}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right] \quad (2. 590)$$

Так как при высоких частотах (> 1 мгу) импеданс двойнослойной емкости $1/\omega C_\Pi$ мал, то через электроды нужно пропускать довольно большой переменный ток, чтобы амплитуда переменного напряжения V была достаточно большой ($\approx 1-10$ мв). Эта большая — в основном емкостная — плотность тока вызывает довольно

* Уравнение (2. 583), а значит, и (2. 588) выведены для протекания только одной простой суммарной электродной реакции $S_B \rightleftharpoons S_0 + ze^*$.

большое омическое падение напряжения ($\eta_{\text{ом}}$) в электролите, которое крайне затрудняет измерение амплитуды потенциала электрода V . По Делахею с сотрудниками^{249, 250, 252}, амплитуду напряжения V на двойном слое можно вычислить с помощью амплитуды плотности тока I и емкости двойного слоя $C_{\text{дв}}$, если фарадеевским переменным током по сравнению с емкостным можно пренебречь. Тогда

$$V = I \frac{1}{\omega C_{\text{дв}}} \quad (2.591)$$

так что существенной становится величина $\Delta\bar{\eta}_{\infty} \cdot \omega^2 / I^2$. Уравнения (2.582—2.585 и 2.588—2.590) можно записать в форме

$$\frac{\Delta\bar{\eta}_{\infty} \omega^2}{I^2} = \frac{1}{C_{\text{дв}}^2} \cdot \frac{zF}{RT} \cdot g(\alpha, R_{\text{п}}, R_+, R_-, C_+, C_-) \quad (2.592)$$

Функция $g(\alpha, R_{\text{п}}, R_+, R_-, C_+, C_-)$ становится на место выражения в скобках или дроби, следующей за V^2 в упомянутых уравнениях.

Если эта функция не зависит от ω , то выражение $\Delta\bar{\eta}_{\infty} \omega^2 / I^2$ также не зависит от ω . Это соотношение удалось подтвердить Имаи и Делахею²⁵² на примере электрода $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ (см. § 160).

Для того чтобы с помощью метода фарадеевского выпрямления можно было сделать заключение о кинетике электродных процессов, требуется определение плотности тока обмена i_0 или сопротивления перехода $R_{\text{п}}$ (RT/zF) ($1/i_0$) = $R_{\Phi} = (R_+ + R_-)$. Понятно, что эти величины нельзя получить из $\Delta\bar{\eta}_{\infty}$ при $\omega \rightarrow 0$ [см. ур. (2.588)], так как при этом существенны процессы диффузии. Но и при $\omega \rightarrow \infty$, когда $\Delta\bar{\eta}_{\infty}$ обуславливается только асимметрией перенапряжения перехода, она не зависит от плотности тока обмена i_0 . Следовательно, оба предельных значения $\Delta\bar{\eta}_{\infty}$ не зависят от i_0 . Тем не менее из зависимости $\Delta\bar{\eta}_{\infty}$ от частоты [см. ур. (2.582)] можно сделать заключение о величине i_0 . Чем больше i_0 , тем меньше $R_{\text{п}}$ и тем больше частота ω , при которой достигается величина $\Delta\bar{\eta}_{\infty}$, соответствующая уравнению (2.584).

Величина $\Delta\bar{\eta}_{\infty}$ из уравнений (2.582—2.590) не может устанавливаться мгновенно, так как для этого необходимо, чтобы емкость двойного слоя $C_{\text{дв}}$, параллельная фарадеевскому импедансу, зарядилась количеством электричества $C_{\text{дв}} \Delta\bar{\eta}_{\infty}$. Пропускаемый через всю электродную систему чисто синусоидальный переменный ток не может непосредственно изменить среднее во времени значение потенциала двойного слоя. Однако, благодаря асимметрии фарадеевского тока, после включения перемен-

ного тока при $\Delta\bar{\eta} = 0$ возникает компонента постоянного тока $\Delta\bar{i}$, которая будет заряжать емкость двойного слоя до тех пор, пока при $\Delta\bar{\eta}_\infty$ эта компонента не станет равной нулю: $\Delta\bar{i} = 0$. Мацуда и Делахей²⁴⁸, а также Делахей, Сенда и Вейс^{249, 250} вывели уравнение для функции $\Delta\bar{\eta}(t)/\Delta\bar{\eta}_\infty$. При больших временах t , при которых $\Delta\bar{\eta}(t)$ уже существенно приближается к конечному значению $\Delta\bar{\eta}_\infty$, Делахей с сотрудниками²⁴⁸⁻²⁵⁰ предложили приближенное уравнение для перенапряжения перехода и диффузии

$$\frac{\Delta\bar{\eta}(t)}{\Delta\bar{\eta}_\infty} = 1 - \frac{RT}{\sqrt{\pi} z^2 F^2} \cdot C_{\text{дв}} \cdot \left(\frac{1}{c_0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_b \sqrt{D_b}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (2.593)$$

Эта временная функция не зависит от амплитуды перенапряжения V . Время τ (в сек), при котором величина $\Delta\bar{\eta}$ достигает 95% конечного значения $\Delta\bar{\eta}_\infty$, согласно уравнению (2.593), вычисляется следующим образом:

$$\tau = \left(\frac{RT}{F^2} \cdot \frac{C_{\text{дв}}}{c \cdot 0,05} \right)^2 \cdot \frac{1}{\pi D} \approx 3 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{1}{c^2}$$

где $C_{\text{дв}} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$; $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; c , моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Для раствора с концентрацией $c = 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ 95% конечного значения $\Delta\bar{\eta}_\infty$ достигается через $\tau = 0,3 \text{ мсек}$, а 99% — через 8 мсек.

В связи с этой временной функцией $\Delta\bar{\eta}(t)$ предполагалось, однако, что собственно емкость двойного слоя в рассматриваемой области потенциалов $\varepsilon_0 \pm V \sin(\omega t + \delta)$ постоянна. Однако это условие не выполняется. Асимметрия $C_{\text{дв}}$ также приводит к эффекту выпрямления. Величина $C_{\text{дв}}$ может зависеть от потенциала электрода ε и от концентрации электролита c . Последний эффект обстоятельно изучен Грэмом²⁵³ (см. § 41). При периодическом изменении концентраций c_0 и c_b емкость $C_{\text{дв}}$ также будет периодически изменяться. Однако при высокой концентрации индифферентного электролита этим влиянием можно пренебречь. Поэтому нужно учитывать лишь влияние зависимости от потенциала $dC_{\text{дв}}/d\varepsilon \neq 0$.

Эффект выпрямления на зависящем от потенциала двойном слое вначале был рассмотрен Баркером²⁴⁶ и более обстоятельно Делахеем с сотрудниками^{249, 250, 254}. Плотность тока $i = I \sin \omega t$ обуславливает изменение перенапряжения от времени

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{I}{C_{\text{дв}}(\eta)} \sin(\omega t) \quad (2.594)$$

при

$$C_{\text{дв}}(\eta) = C_{\text{дв}} + \frac{dC_{\text{дв}}(\eta)}{d\eta} \eta = C_{\text{дв}} + A\eta \quad (2.595)$$

После преобразования и интегрирования дифференциального уравнения получаем

$$C_{\text{дв}}(\eta) + \frac{A}{2} \eta^2 = \frac{I}{\omega} \cos(\omega t)$$

Если η заменить

$$\eta = -V \cos(\omega t) + \Delta V \cos^2(\omega t)$$

то получим

$$-C_{\text{дв}} \cdot V \cdot \cos(\omega t) + C_{\text{дв}} \cdot \Delta V \cdot \cos^2(\omega t) + \frac{A}{2} V^2 \cdot \cos^2(\omega t) = \frac{I}{\omega} \cos(\omega t)$$

Отсюда следует, что $-C_{\text{дв}} \Delta V + AV^2/2 = 0$, и, так как

$$\Delta \bar{\eta} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \eta dt = \frac{1}{2} \Delta V$$

то

$$\Delta \bar{\eta}_{\text{емк}} = -\frac{1}{4C_{\text{дв}}} \cdot \frac{dC_{\text{дв}}}{d\eta} V^2 \quad (2.596)$$

Согласно Делахею, Сенде и Вейсу^{249, 250}, величина $\Delta \bar{\eta}_{\text{емк}}$ прибавляется к величинам $\Delta \bar{\eta}$ в уравнениях (2.582—2.590). Однако $\Delta \bar{\eta}_{\text{емк}}$ устанавливается в течение менее длительных периодов колебания $2\pi/\omega$, тогда как достижение величины $\Delta \bar{\eta}_{\infty}$ требует значительно большего времени. В некоторых условиях $\Delta \bar{\eta}_{\text{емк}}$ имеет знак, обратный значению $\Delta \bar{\eta}$. Из скачкообразного увеличения $\Delta \bar{\eta}_{\text{емк}}$ можно определить эту величину.

Для исследования быстрых электродных реакций необходимо использовать высокие частоты (10 мГц и выше). При столь высоких частотах суммарный импеданс поляризации определяется емкостью двойного слоя $C_{\text{дв}}$, т. е. $R_{\text{пол}} \approx 1/\omega C_{\text{дв}}$. Импеданс поляризации при высоких частотах становится очень малым*. Чтобы на двойном слое создать достаточную амплитуду напряжения V (около 10 мВ), необходимы настолько высокие плотности переменного тока, что электролит очень быстро нагревается. Поэтому

* При $C_{\text{дв}} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$ и 10 мГц $1/\omega C_{\text{дв}} \approx 10^{-3} \text{ ом} \cdot \text{см}^{-2}$. Чтобы создать амплитуду напряжения на двойном слое $V = 10 \text{ мВ}$, нужно наложить амплитуду плотности тока $I = 10 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. При удельной электропроводности $\kappa = 0,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ это приводит к выделению тепла $60 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-3} \times \times \text{сек}^{-1}$ или к нагреванию $dT/dt = 60 \text{ град} \cdot \text{сек}^{-1}$.

эти высокочастотные переменные токи нужно применять только кратковременно с помощью импульсной техники.

Баркер с сотрудниками^{245, 246} и Делахей с сотрудниками^{249, 254} пользовались поэтому схемой, изображенной на рис. 127. Здесь высокочастотный переменный ток включается только на короткое время, а возрастание выпрямленного напряжения $\Delta\bar{\eta}(t)$ во времени наблюдается на экране осциллографа.

Баркеру, Файрклоту и Гарднеру^{245, 246} и более тщательно Делахею, Сенде и Вейсу²⁴⁹ удалось подтвердить экспериментально пропорциональность между $\Delta\bar{\eta}_\infty$ и V^2 . Из величин $\Delta\bar{\eta}_\infty/V_2$

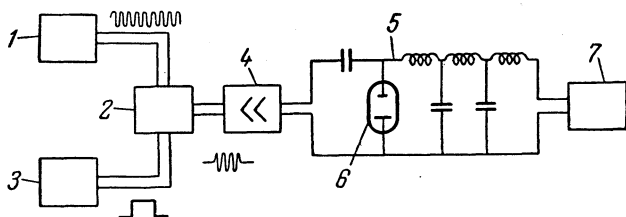


Рис. 127. Схема включения аппаратуры для измерения фарадеевского выпрямления (по Баркеру²⁴⁶ и Делахею²⁵⁰):

1 — высокочастотный осциллятор; 2 — выход; 3 — генератор импульсов; 4 — мощный усилитель; 5 — низкочастотный фильтр; 6 — электроды ячейки; 7 — осциллоскоп.

и их зависимостей от частоты Баркером и сотрудниками^{245, 246} были определены кинетические параметры α и i_0 для ряда электродов из амальгам (Zn , Cd , Tl , Pb , Bi , Ag), а Имаи и Делахеем — для электродов из амальгам щелочных металлов (Li , Na , K , Rb , Cs)²⁵⁵ и для электрода²⁵² Hg/Hg_2^{2+} (см. § 160). Для окислительно-восстановительного электрода $Ti(IV)/Ti(III)$ (см. § 118) Делахей, Сенда и Вейс²⁴⁹ проверили зависимость $\Delta\bar{\eta}_\infty$ от соотношения концентраций c_4/c_3 и от частоты ω . Имаи и Делахей подтвердили экспериментально на электродах из амальгам щелочных металлов²⁴⁸ и электроде²⁵² Hg/Hg_2^{2+} линейную зависимость $\Delta\bar{\eta}_\infty/V^2$ или $\Delta\bar{\eta}_\infty \omega^2/I^2$ от $1/\sqrt{\omega}$, требуемую уравнением (2. 590).

Делахей с сотрудниками^{249, 252} установили верхний предел для определения кинетических параметров k и $i_0 = Fkc$ быстрых реакций перехода методом фарадеевского выпрямления: $k \leq \leq 100 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ или $i_0 = 10 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ при применении переменных токов 50—100 мГц. Чтобы определить как α , так и i_0 частота ω должна быть настолько большой, что второе слагаемое в скобках

уравнения (2. 590) будет меньше или равно первому слагаемому, т. е.

$$\frac{i_0 \alpha}{2 \sqrt{2} z F c \sqrt{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \leq \frac{(1 - 2\alpha)}{4}$$

Так как $+0,25 > (1 - 2\alpha)/4 > -0,25$, то для второго слагаемого уравнения (2. 590) нужно взять величину меньше 0,1. Если плотность тока обмена $i_0 = kFc$ заменить константой скорости k , то получится

$$k \leq 0,1 \cdot \frac{2 \sqrt{2} \cdot z \sqrt{D}}{\alpha} \cdot \sqrt{\omega}$$

При $\alpha = 0,5$, $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, максимально применимой частоте 100 мГц и $z = 1$ константа скорости $k \leq 40 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, т. е. имеет указанный порядок величины.

Фактором, ограничивающим применимость более высоких частот, является выделение джоулевого тепла. Нагрев электролита на ΔT изменяет равновесный потенциал электрода на

$$\frac{d\varepsilon_0}{dT} = + \frac{\Delta S}{zF} \quad (2. 597)$$

где ΔS — изменение энтропии анодного процесса. Скорость изменения температуры составляет $dT/dt = 0,239 I^2/2\kappa$ (κ — удельная электропроводность электролита), так что с учетом уравнения $I^2 = \omega^2 C_{\text{дв}}^2 V^2$ [см. ур. (2. 591)] изменение равновесного потенциала равно

$$\frac{d\varepsilon_0}{dt} = \frac{\Delta S}{zF} \cdot \frac{\omega^2 C_{\text{дв}}^2}{2\kappa} V^2 \quad (2. 598)$$

Так как, с другой стороны, согласно уравнениям (2. 582)—(2. 590), $\Delta \bar{\eta} = (zF/RT) V^2 g$ *, то можно указать на величину $\Delta\varepsilon_0/\Delta \bar{\eta}_\infty$, которая определяет относительную ошибку, связанную с изменением температуры. Эта относительная ошибка увеличивается во времени по закону

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta\varepsilon_0}{\Delta \bar{\eta}_\infty} \right) = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{\Delta S C_{\text{дв}}^2}{2\kappa g} \omega^2 \quad (2. 599)$$

При $g = 0,1$ [скобки в ур. (2. 582)—(2. 590)], $z = 1$, $\kappa = 0,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $C_{\text{дв}} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$, $\Delta S = 20 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и частоте 100 мГц = 10^8 сек^{-1} время $\tau_{\text{макс}} = 3 \text{ мксек}$ для $\Delta\varepsilon_0/\Delta \bar{\eta}_\infty = 0,05$, т. е. для ошибки в 5%. При этой высокой частоте высокочастотный импульс можно включать только на несколько микросекунд.

* $g = g(\alpha, R_{\text{п}}, R_+, R_-, C_+, C_-)$ — значение скобок в уравнениях (2. 582—2. 590).

Но уже за это короткое время должно быть достигнуто значение $\Delta\bar{\eta}_\infty$ в уравнении (2. 593) с достаточной точностью, что из-за двойнослойной емкости происходит не мгновенно. Вследствие замедленности установления $\Delta\bar{\eta}_\infty$ измерение должно производиться после истечения некоторого минимального времени $\tau_{\text{мин}}$, а из-за нагревания — до истечения максимального времени $\tau_{\text{макс}}$. Выше примерно 100 мгу практически $\tau_{\text{мин}} < \tau_{\text{макс}}$ и применение более высоких частот невозможно.

Многообещающее расширение метода фарадеевского выпрямления для определения кинетики очень быстрых электродных реакций и сопряженных с ними химических реакций заключается в применении периодических кратковременных прямоугольных импульсов напряжения (1—100 мксек) со сравнительно продолжительными перерывами (1 мксек). Этот метод, развитый Баркером и Нюрнбергом^{246, 256, 257}, в связи с использованием значительно более высоких перенапряжений назван «фарадеевским выпрямлением высокого уровня» в отличие от рассматривавшегося до сих пор «фарадеевского выпрямления низкого уровня». Этот метод особенно удобен также для исследования быстрых необратимых процессов при перенапряжении $\eta \gg RT/zF$.

С помощью этого метода Баркер и Нюрнберг²⁵⁶ измерили тафелевскую прямую катодного выделения водорода до констант скоростей $k = |i|/Fc_{\text{H}^+} = 150 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$. Для сравнения укажем, что измерения Кабанова²⁵⁸ и Бокриса и Аззама²⁵⁹ (см. § 141) до $i = 100 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ в 5 М растворе HCl соответствуют константе скорости $k = 0,2 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Этим методом удалось определить также константы скорости $k_{\text{дис}}$ гомогенной диссоциации ряда слабых органических кислот. Найденные из этих величин с помощью констант диссоциации константы скорости $k_{\text{рек}}$ за редким исключением лежат в пределах $3 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{10} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ (см. § 137).

БОЛЕЕ РАННИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИДОВ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

До введения деления перенапряжения на перенапряжения перехода, реакции и кристаллизации²⁰⁹ по предложению Боудена и Эйгара²⁶⁰ применялись понятия активационного, концентрационного и омического перенапряжений. Омическое перенапряжение будет рассмотрено в следующих § 86—89 как омическая поляризация.

Понятие концентрационного перенапряжения Эйгара и Боудена равноценно виду перенапряжения, введенному Габером²⁰⁵, и в точности соответствует перенапряжению диффузии $\eta_{\text{д}}$. В настоящее время термин концентрационное перенапряжение $\eta_{\text{с}}$ (§ 78)

применяется как понятие, суммирующее перенапряжение диффузии и реакции.

Согласно Эйгару и Боудену ²⁶⁰, перенапряжение активации — это остаток общего перенапряжения после вычитания перенапряжения диффузии (раньше — концентрационного перенапряжения) и омической поляризации. Следовательно

$$\text{Перенапряжение активации} = \text{перенапряжению перехода} + \text{+ перенапряжение реакции (+ перенапряжение кристаллизации)} \quad (2.600)$$

Это определение перенапряжения активации использовалось, например, Кортюмом и Бокрисом ²⁶¹, Батлером ¹⁴⁰ и Ланге ²⁶².

Как можно было видеть из предыдущих глав, однозначное описание этого «перенапряжения активации» невозможно, так как лежащие в его основе процессы подчиняются совершенно различным закономерностям *. Для теоретического рассмотрения необходимо от перенапряжения реакции отделить и рассмотреть специально перенапряжение перехода. Если оба вида перенапряжения не разделены, то теоретически о перенапряжении активации ничего сказать нельзя. Поэтому применение понятия «перенапряжение активации» представляется нецелесообразным.

Перенапряжение активации соответствует еще более старому термину «химическая поляризация» ²⁶³.

ОМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

§ 86. Определение понятия

Понятие омической поляризации ($\eta_{\text{ом}}$) как *омического падения потенциала в электролите* и в покрывающих электрод слоях, которое может возникнуть при протекании тока, введено ** Боуденом и Эйгаром ²⁶⁰. Следовательно, здесь речь идет о разности потенциалов, которая возникает за пределами двойного электрического слоя. Поэтому на электрохимические процессы это омическое падение напряжения не влияет. Существуют лишь определенные экспериментальные трудности, связанные с необходимостью устранения этого омического падения напряжения при измерениях перенапряжения. Величина омической поляризации зависит не от электрохимических процессов, а от аппаратного оформления и от электропроводности электролитов и покрывающих слоев электрода. Поэтому омическая поляризация в высшей степени зависит от параметров аппаратуры, например,

* Например, как механизм разряда водородного электрода по Фольмеру, так и рекомбинационный механизм по Тафелю приводят к отдельному или в сумме с другими перенапряжению активации.

** Здесь будет применяться несколько иное определение.

от расстояния от капилляра Луггина — Габера до поверхности электрода.

При обсуждаемом здесь понятии омического падения потенциала речь ни в коем случае не идет о перенапряжении в смысле разности между потенциалом ε и равновесным потенциалом ε_0 . Омическое падение напряжения, строго говоря, нельзя причислить и к поляризации, которая определяется как разность потенциалов при протекании $\varepsilon (i)$ и в отсутствие $\varepsilon (0)$ тока. Так как термин поляризации является более общим и так как это определение ничего не говорит о причинах, то представляется обоснованным омическое падение напряжения называть омической поляризацией. Поэтому следует говорить не об омическом перенапряжении, а об омической поляризации. При теоретическом исследовании механизма электродных процессов введение и обсуждение величин, относящихся к омическому падению напряжения, не представляет никакого интереса. Однако при экспериментальных исследованиях омическое падение напряжения часто играет большую роль. Поэтому падение потенциала за пределами двойного электрического слоя, которое здесь будет называться *омической поляризацией*, нужно элиминировать при электрохимических измерениях.

В то время как в объеме электролита омическое сопротивление не зависит от плотности тока, электролитическое сопротивление Нерстовского диффузионного слоя (см. § 60) от плотности тока зависит, так как при протекании тока концентрации в этом слое изменяются. Поэтому падение потенциала в диффузионном слое толщиной δ следует называть омической поляризацией. Как будет показано еще в § 87, эта омическая поляризация $\eta_{\text{ом}}$ состоит из омического падения потенциала $\eta_{\text{ом}}^*$, обусловленного локальными изменениями электропроводности $\kappa (\xi)$ электролита, и из жидкостного диффузионного потенциала $\varepsilon_{\text{д}}$, вызванного падением концентрации в диффузионном слое. Обе части могут достигать значений, сравнимых с перенапряжением диффузии.

Падение потенциала в покрывающем слое электрода, безусловно, нужно причислять к омической поляризации, несмотря на то, что здесь речь идет уже о свойствах не аппаратуры, а электрода. В этом случае при переносе тока различными заряженными частицами (ионы, электроны) также возможно деление на чистое падение потенциала, как следствие протекания тока, и диффузионный потенциал $\varepsilon_{\text{д}}$. Кроме того, этот вид омической поляризации на одном и том же электроде может принимать одновременно различные значения для различных суммарных электродных реакций (при возникновении смешанного потенциала), как это еще будет разъяснено в § 88. Этот вид омической поляризации может достигать нескольких сот вольт.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что *омическая поляризация не влияет ни на характер, ни на скорость электрохимических процессов. Омическая поляризация не является перенапряжением.*

§ 87. Омическая поляризация как следствие сопротивления диффузионного слоя, зависящего от тока

а) Омическая поляризация в отсутствие постороннего электролита

Прежде всего необходимо рассмотреть омическую поляризацию $\eta_{\text{ом}}$ для бинарного z_A, z_B -валентного электролита в отсутствие постороннего электролита. Перенапряжение диффузии в чистом виде для такого же электролита уже было рассмотрено в § 56.

Одно из двух веществ А или В по закону Фарадея реагирует электрохимически *. Как и в § 56 предполагается, что это снова будет вещество А. Согласно Эйкену⁸⁰ и Ланге²⁶⁴, падение потенциала в диффузионном слое должно быть настолько большим, что на любом удалении от поверхности электрода скорость диффузии вещества В равна скорости миграции вещества В под действием электрического поля, но направлены навстречу друг другу **. Движение вещества В от поверхности и к поверхности электрода должно быть равно нулю, так как вещество В на поверхности электрода электрохимически потребляться не должно. Это условие выполняется через равенство скоростей диффузии и миграции ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) на любом расстоянии ξ от поверхности. Поэтому должно существовать соотношение

$$\frac{c_B}{c_B} = e^{-\frac{z_B F}{RT} \eta_{\text{ом}}} \quad (2. 601)$$

которое соответствует уравнению (1. 110) или (2. 18) для изменения концентрации в диффузионной части двойного слоя ***. По прин-

* Например, к этому типу реакций относится электрохимическое осаждение металла из раствора бинарной соли этого металла, а также растворение. Сюда причисляется равным образом разряд ионов с выделением газов, таких как H_2 , O_2 , Cl_2 , а также образование Vg_2 и I_2 , если в электролите растворены только бинарные кислоты, основания или хлорид, бромид или иодид.

** Под скоростью миграции подразумевается число молей, которое под действием электрического поля проходит через 1 см^2 поперечного сечения электрода в секунду. Движение вследствие разности концентраций (точнее разности активностей) называется диффузией.

*** Уравнение (2. 601) термодинамически обоснованно при условии, что во всем диффузионном слое электрохимический потенциал $\eta = \mu + zF\varphi = \text{const}$.

ципу электронейтральности $z_A c_A = -z_B c_B$, так что $c_B/\bar{c}_B = c_A/\bar{c}_A$. С другой стороны, согласно уравнению (2. 111), соотношение концентраций у поверхности электрода ($\xi = 0$) $c_A/\bar{c}_A = 1 - i/i_{д, А}$.

Приравняв уравнение (2. 601) и (2. 111), получим уравнение для омической поляризации

$$\eta_{ом} = -\frac{RT}{z_B F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{д, А}} \right) \quad (2. 602)$$

Следовательно, омическая поляризация $\eta_{ом}$ отличается от перенапряжения диффузии $\eta_{д}$ по уравнению (2. 112) только тем, что вместо z_A стоит величина $-z_B$. При $|z_A| = |z_B|$ перенапряжения диффузии $\eta_{д}$ и омическая поляризация $\eta_{ом}$ при всех значениях тока и концентраций равновелики. Отсюда можно заключить, что омическая поляризация особенно при приближении к предельной плотности тока диффузии $i_{д, А}$ может достигать довольно значительных величин.

Существует также другой вывод уравнения (2. 602), согласно которому омическая поляризация $\eta_{ом}$ складывается из чисто омической доли $\eta_{ом}^*$ (электропроводность диффузионного слоя) и жидкостного диффузионного потенциала $\epsilon_{д}$ в этом слое. Этот жидкостный диффузионный потенциал нужно включить в омическую поляризацию, так как он возникает только при прохождении тока, благодаря наличию градиента концентрации.

Чисто омическая часть $\eta_{ом}^*$ для 1,1-валентных электролитов вычислена Эйгаром и Боуденом⁷⁷. Ниже дан вывод, обобщенный на z_A, z_B -валентные электролиты. По закону Ома общее омическое падение потенциала в диффузионном слое толщиной δ равно

$$\eta_{ом}^* = \int_0^{\delta} \frac{i}{\lambda c(\xi)} d\xi \quad (2. 603)$$

Электропроводность $\lambda c(\xi)$ зависит от расстояния до поверхности электрода ξ . Для простоты будем считать, что эквивалентная электропроводность λ не зависит от концентрации. Тогда для зависимости концентрации от расстояния из уравнения (2. 109) имеем

$$\frac{c}{\bar{c}} = \frac{c_A}{\bar{c}_A} = \frac{c_B}{\bar{c}_B} = 1 - \frac{i}{i_{д, А}} \left(1 - \frac{\xi}{\delta} \right) \quad (2. 604)$$

Из уравнений (2. 603) и (2. 604) после интегрирования получается

$$\eta_{\text{ом}}^* = -\frac{\delta i_{\text{д, А}}}{\lambda \bar{c}} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{д, А}}} \right) \quad (2. 605)$$

Удельную электропроводность электролита $\lambda \bar{c}$ можно выразить через число переноса t_A и коэффициент диффузии D_A , используя соотношение $D_A = \lambda_A RT / |z_A| F^2$:

$$\lambda \bar{c} = \frac{\lambda_A |z_A| \bar{c}_A}{t_A} = \frac{z_A^2 F^2 D_A \bar{c}_A}{RT t_A} \quad (2. 606)$$

Совместив уравнения (2. 606), (2. 110) для плотности тока диффузии $i_{\text{д, А}}$ и уравнение (2. 606), получим окончательно

$$\eta_{\text{ом}}^* = t_A \cdot \frac{RT}{z_A F} \cdot \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{д, А}}} \right) \quad (2. 607)$$

Это уравнение для чисто омического падения потенциала в диффузионном слое при $|z_A| = |z_B| = 1$ переходит в соотношение, выведенное Эйгаром и Боуденом ⁷⁷.

Жидкостный диффузионный потенциал получается комбинацией уравнений (1. 68) и (2. 604):

$$\epsilon_{\text{д}} = -\left(\frac{t_A}{z_A} + \frac{t_B}{z_B} \right) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{д, А}}} \right) \quad (2. 608)$$

Сложение уравнений (2. 607) для $\eta_{\text{ом}}^*$ и (2. 608) для $\epsilon_{\text{д}}$ дает уравнение (2. 602) для общей омической поляризации * в отсутствие постороннего электролита.

б) Омическая поляризация в присутствии постороннего электролита

Добавление индифферентного электролита или присутствие нескольких растворенных солей (например, в случае окислительно-восстановительных потенциалов) очень сильно уменьшает омическую поляризацию, так что она больше не имеет существенного значения. В присутствии только одного бинарного электролита удельное сопротивление раствора электролита вблизи поверхности электрода при достижении предельной плотности тока становится чрезвычайно большим. С добавкой индифферент-

* $\frac{t_A}{z_A} \cdot \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) = \frac{t_A}{z_A} - \frac{t_A}{z_B} = \frac{t_A}{z_A} - \frac{1}{z_A} + \frac{t_B}{z_B}$,

ного электролита даже при полном истощении раствора электрохимически активным веществом вблизи предельного тока сохраняется еще электропроводность индифферентного электролита. Поэтому чрезвычайно высокое удельное сопротивление здесь не возникает. Кроме того, мал и жидкостный диффузионный потенциал, так как прилегающий к электроду слой электролита по общей ионной концентрации мало отличается от электролита в глубине раствора.

Вычисление омической поляризации для общего случая очень сложно. Здесь необходимо привести общий подход при вычислении омической поляризации для конкретных случаев. При вычислении омической поляризации $\eta_{\text{ом}}$ необходимо знать концентрации c_j (i) веществ S_j , которые участвуют в суммарной электродной реакции, для $\xi = 0$. Они поддаются вычислению в конкретных случаях по общему методу (см. § 56). Если далее в электролите имеется n различных веществ S_k , то появляется еще n уравнений, соответствующих уравнениям (2. 118б) или (2. 601):

$$c_k = \bar{c}_k \cdot e^{-\frac{z_k F}{RT} \eta_{\text{ом}}} \quad (2. 609)$$

По условию электронейтральности

$$\sum z_j c_j = -\sum z_k c_k \quad (2. 610)$$

для поверхности электрода ($\xi = 0$) получается $n + 1$ уравнений для n концентраций c_k и омической поляризации $\eta_{\text{ом}}$. Содержащаяся в уравнении (2. 118б) разность потенциалов $\Delta\phi$ и есть омическая поляризация.

Омическая поляризация в присутствии постороннего электролита также складывается из *чисто омической части* с очень маленькой постоянной времени и *доли жидкостного диффузионного потенциала* ϵ_d , постоянная времени которой подобна постоянной времени перенапряжения диффузии.

§ 88. Омическая поляризация при наличии слоя осадка

Повышенные разности потенциалов могут возникать при прохождении тока через слои осадков, находящихся на поверхности электрода. Экспериментально сопротивление подобных слоев в большинстве случаев устранить трудно. Такие разности потенциалов являются свойством электрода, а не измерительной аппаратуры. Поэтому эти явления тоже нужно рассматривать как омическую поляризацию.

Слои осадков на электродах вообще являются полупроводниками, для которых необходимо учитывать электронную или

ионную проводимость или и то и другое. Кроме того, слои осадков часто очень тонки. Толщина этих невидимых или заметных только по цветам побежалости слоев часто составляет только 10—1000 Å. Пористые изолирующие слои в порах обладают электролитической проводимостью. При рассмотрении таких слоев нужно обратиться к § 87 при учете очень маленького поперечного сечения.

В тонких слоях, свободных от пор, при очень низкой проводимости, часто возникают чрезвычайно высокие напряженности полей 10^6 — 10^7 в·см⁻¹. Известны исследования Гюнтершульца и Бетца²⁶⁵ по скачкам потенциала в тончайших пассивирующих слоях, образующихся анодно на алюминии. Другие металлы, такие как Ti, Zr, Ta²⁶⁵⁻²⁶⁸, тоже обнаруживают высокие разности потенциалов в слоях осадков. Анодное выделение кислорода на них начинается с заметной скоростью не при +1,6 и +1,8 в относительно водородного электрода, а только при 100 или 200 в. Освобождающиеся электроны должны преодолевать столь высокое сопротивление слоя, что при заметных плотностях тока омическая поляризация достигает более 100 в. Несмотря на это, на границах фаз металл/слой и слой/электролит могут устанавливаться равновесия. И здесь величина омической поляризации не влияет на электродные процессы на границах фаз.

Картина осложняется еще больше, когда на слоях осадков одновременно идут окислительно-восстановительные процессы и растворение или осаждение металлов. Здесь нужно учитывать как ионную, так и электронную проводимость в слоях осадков. Такой случай встречается, например, при одновременном выделении кислорода и коррозии металла через пассивирующий слой. Согласно Феттеру²⁶⁹ и Вайлю²⁷⁰, так же протекают процессы на пассивированном железе. Эти представления нужно распространить также на пассивирующие слои на Ni, Co, Cr, а также на благородных металлах.

Возможен случай, когда при довольно положительном потенциале окислительно-восстановительный процесс протекает практически без омической поляризации, благодаря высокой электронной проводимости слоя. Напротив, для процесса $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$ при том же ходе потенциала от металла через слой до электролита, благодаря сильному полю в слое, может наблюдаться большая омическая поляризация. Следовательно, одно и то же распределение потенциала может вызывать для различных одновременно протекающих процессов и большую и исчезающе малую омическую поляризации. В гл. 6, посвященной пассивности металлов, эти соотношения разбираются подробно.

Слои осадков можно рассматривать не только как простые омические сопротивления. Электродные процессы на границах

фаз металл/слой и слой/электролит часто приходится обсуждать точнее, что тоже будет показано в гл. 6 этой книги. При часто встречающихся высоких напряженностях поля ток уже не подчиняется закону Ома. Вместо него соблюдается экспоненциальный закон $i = i_0 e^{\beta \Delta \varepsilon / \delta}$, где $\Delta \varepsilon$ — падение потенциала в слое толщиной δ , как это наблюдали для различных металлов Гюнтершульце и Бетц²⁶⁵, Вермилья²⁶⁶, Девальд²⁶⁷, Феттер²⁶⁹ и Вайль²⁷⁰. Об этих наблюдениях подробнее сказано опять-таки в гл. 6.

§ 89. Сопротивление электролита

При повышенных плотностях тока i в хорошо проводящих электролитах между поверхностью электрода и капилляром Лuggина — Габера также возникает омическое падение потенциала, которое уже настолько велико, что при точных исследованиях перенапряжения его нужно вычитать из измеряемых величин. Так как сопротивление электролита в сильной степени зависит от формы электродов*, то нужно учитывать влияние формы поверхности на $R_{\text{ом}}$. Рассмотрение задачи в общем виде математически слишком сложно. Поэтому можно разобрать только несколько простых частных задач, таких, как *плоская, цилиндрическая* (проволочки) и *шаровая электродные поверхности*, которые нужно рассматривать отдельно из-за большого различия их свойств.

а) Плоские электроды

Сопротивление электролита $R_{\text{ом}}$ (в $\text{ом} \cdot \text{см}^2$) при измерениях выражается разностью потенциалов $\Delta \varepsilon = i R_{\text{ом}}$ и равно сопротивлению электролита между поверхностью электрода и эквипотенциальной плоскостью, которая проходит через конец капилляра Лuggина — Габера (рис. 128, а). Для плоской поверхности электрода и плоской эквипотенциальной поверхности в электролите, параллельной электроду**, при удалении этого капилляра от электрода на d имеем

$$R_{\text{ом}} = \frac{d}{\kappa} \quad (2.611)$$

где κ — удельная электропроводность электролита.

При этом предполагается, что распределение линий тока капилляром существенно не нарушается.

* Некоторые более сложные частные случаи разобраны, например, Вагнером²⁷¹.

** Это значит, что поле везде перпендикулярно поверхности электрода.

Однако упомянутое условие выполняется только тогда, когда капилляр отстоит от поверхности на достаточно большом расстоянии. Слишком близкое расположение капилляра Лuggина — Габера экранировало бы поверхность от поляризующего тока.

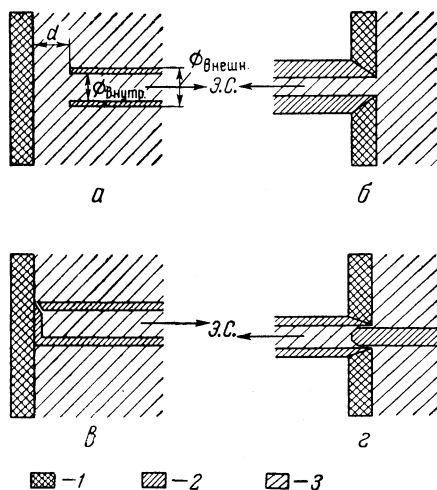


Рис. 128. Различные зонды для измерения потенциала:

а — капилляр Лuggина — Габера; б, в и г — зонды Пионтелли; 1 — электродный металл; 2 — непроводящий материал зонда (например, стекло); 3 — электролит; Э. С. — электрод сравнения.

метров капилляра и для $\varnothing_{\text{внутр}}/\varnothing_{\text{внешн}} \geq 0,5$ $\gamma \approx 0,3$.

На рис. 128 показано еще несколько других зондов, минимально искажающих результаты измерений потенциала, которые предложены и экспериментально опробованы Пионтелли с сотрудниками²⁷²⁻²⁷⁵.

Нижний предел сопротивления, который достигается в хорошо проводящих электролитах с капилляром Лuggина, равен примерно $R_{\text{ом}} = 0,05 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$.

б) Электроды с цилиндрической поверхностью

Сопротивление электролита для проволочного, т. е. цилиндрического электрода, вследствие увеличения сечения при удалении от поверхности, обладает другими свойствами, чем для плоского

* Однако, согласно Пионтелли²⁷⁴, в большинстве случаев $d > \varnothing$ уже достаточно.

Этот участок поверхности принял бы иное значение потенциала, нежели неэкранированная большая часть электрода. Пионтелли²⁷²⁻²⁷⁵ подробно исследовал влияние капилляра Лuggина — Габера и пришел к заключению, что расстояние d должно более чем втрое превышать диаметр конца капилляра, чтобы наверняка избежать эффекта экранирования*. Для капилляра Лuggина — Габера было предложено²⁷⁴ уравнение

$$R_{\text{ом}} = \frac{d - \gamma \varnothing_{\text{внешн}}}{\kappa} \approx \frac{d - 0,3 \varnothing_{\text{внешн}}}{\kappa} \quad (2.612)$$

Величина γ зависит от соотношения внешнего ($\varnothing_{\text{внешн}}$) и внутреннего ($\varnothing_{\text{внутр}}$) диа-

электрода. Необходимо предположить, что второй электрод расположен таким образом и имеет такую форму, что возникает поле с цилиндрической симметрией, причем эквипотенциальные поверхности представляют собой коаксиальные цилиндрические поверхности *. Тогда сечение $q(\xi)$ на расстоянии ξ от поверхности электрода ξ равно

$$q(\xi) = q(0) \cdot \frac{r + \xi}{r} = 2\pi h (r + \xi) \quad (2.613)$$

где $q(0) = 2\pi rh$ — поверхность электрода радиусом r и длиной (высотой) h .

Интегрируя уравнение

$$dR = \frac{q(0)}{\kappa} \cdot \frac{d\xi}{q(\xi)} = \frac{r}{\kappa} \cdot \frac{d\xi}{r + \xi} \quad (2.614)$$

от $\xi = 0$ до $\xi = a$ (т. е. до капилляра Лuggина — Габера), получают следующее уравнение для сопротивления электролита $R_{\text{ом}}$ (в $\text{ом} \cdot \text{см}^2$):

$$R_{\text{ом}} = \frac{r}{\kappa} \cdot \ln \frac{r + a}{r} \quad (2.615)$$

которое при измерении потенциалов составляет ошибку напряжения, когда поверхность цилиндрического электрода $2\pi rh = 1 \text{ см}^2$. Это уравнение впервые было дано и использовано Кабановым^{268, 276}.

Брайтер и Гуггенбергер²⁷⁷ улучшили уравнение (2.615), учтя еще радиус капилляра

$$R_{\text{ом}} = \frac{r}{\kappa} \ln \left[\frac{r + a}{r} \cdot \frac{r + a + r_{\text{к}}}{r + a + 2r_{\text{к}}} \right] \quad (2.615a)$$

Уравнение (2.615a) при $r_{\text{к}} \ll r + a$ переходит в (2.615). Оно подтверждено экспериментально²⁷⁷.

Так как $\ln [(r + a)/r]$ в уравнении (2.615) при a , значительно превышающем r , тоже приблизительно равен 1, то ориентировочно можно считать $R_{\text{ом}} \approx r/\kappa$. Это значит, что радиус в уравнении (2.615) играет ту же роль, что и расстояние d [ур. (2.611)] в случае плоского поля, а расстояние a при цилиндрической симметрии не имеет существенного значения. Следовательно, падение потенциала $\Delta \epsilon = iR_{\text{ом}}$ можно снизить уменьшением r (радиуса проволоки).

* Это предположение легко выполняется экспериментально. Расстояние до второго электрода любой формы должно быть большим по сравнению с радиусом электрода ($d \gg r$). Тогда вблизи поверхности электрода поле приближенно имеет цилиндрическую или шаровую форму.

в) Электроды со сферической поверхностью

Для сопротивления электролита в случае электрода с сферической поверхностью * при предположении о поле с шаровой симметрией **, тоже получаются простые соотношения. Сечение $q(\xi)$ на расстоянии от поверхности электрода ξ равно

$$q(\xi) = q(0) \cdot \frac{(r + \xi)^2}{r^2} \quad (2.616)$$

Интегрирование уравнения

$$dR = \frac{q(0)}{\kappa} \cdot \frac{d\xi}{q(\xi)} = \frac{r^2}{\kappa} \cdot \frac{d\xi}{(r + \xi)^2} \quad (2.617)$$

от $\xi = 0$ до $\xi = a$ приводит к

$$R_{\text{ом}} = \frac{r}{\kappa} \cdot \frac{a}{r + a} \quad (2.618)$$

и при $a = \infty$

$$R_{\text{ом}} = \frac{r}{\kappa} \quad (2.619)$$

В этом случае с ростом расстояния сопротивление стремится даже к предельному значению, при котором радиус кривизны снова принимает функцию расстояния d в плоском поле. Омическое падение потенциала $\Delta\varepsilon = iR_{\text{ом}}$ и здесь можно снизить, уменьшив радиус кривизны.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Vetter K. I., Manecke G., Z. phys. Chem., 195, 337 (1950).
2. Gerischer H., Z. Elektrochem., 57, 604 (1953); Z. phys. Chem. (N. F.), 2, 79 (1954).
3. Erdey-Gruz T., Volmer M., Z. phys. Chem., 150A, 203 (1930).
4. Tafel J., Z. phys. Chem., 50, 641 (1905).
5. Gaspari W. A., Z. phys. Chem., 30, 89 (1899).
6. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 56, 197 (1952).
7. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 194, 199 (1950); 194, 284 (1950).
8. Butler J. A. V., Trans. Faraday Soc., 19, 729 (1924); 19, 734 (1924); 28, 379 (1932).
9. Lorenz W., Z. phys. Chem., 202, 275 (1953); Z. Elektrochem., 57, 382 (1953).
10. Erdey-Gruz T., Volmer M., Z. phys. Chem., 157A, 165 (1931).
11. Stranski I. N., Z. phys. Chem., 136, 259 (1928).
Knacke O., Stranski I. N., Erg. exakt. Naturwiss., 26, 383 (1952).
12. Kossel W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 1927, S. 135.

* Поверхность электрода может быть, например, полусферической.

** См. сноску на стр. 419.

13. Eyring H., Glasstone S., Laidler K. J., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1053 (1939).
14. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **59**, 596 (1955).
15. Vetter K. J., *Z. Naturforsch.*, **7a**, 328 (1952); **8a**, 823 (1953).
16. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **55**, 121 (1951).
17. Horiuti J., Polanyi M., *Acta physicochim. URSS*, **2**, 505 (1935).
18. Gurney R. W., *Proc. Roy. Soc.*, **134A**, 137 (1931).
19. Fowler R. H., *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 368 (1932).
20. Horiuti J., Ikusima M., *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **15**, 39 (1939).
21. Gurney R. W., *Ions in Solution*, University Press, Cambridge, 1936.
22. Gerischer H., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **26**, 223 (1960).
23. Gerischer H., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **26**, 325 (1960).
24. Gerischer H., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **27**, 48 (1961).
25. Есин О., *Acta physicochim. URSS*, **13**, 123 (1940).
26. Dewald I. F., *Semiconductors. ACS Monogr.*, № 140, NB Hannay Reinhold Publ. Corp., New York, 1959.
27. Beck F., Gerischer H., *Z. Elektrochem.*, **63**, 943 (1959).
28. Gerischer H., *Semiconductor Electrode Reactions*, in «Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering», v. 1, Intersc. Publ., New York, 1961, p. 139—232.
29. Gerischer H., *Ann. Rev. Physical Chem.*, **12**, 227 (1961).
30. Gerischer H., *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, New York, 1960, p. 177—202.
31. Gatos H. C., *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, New York, 1960, p. 381—404.
32. Green M., in «Modern Aspects of Electrochemistry», v. 2, London, 1959, p. 343—402; Новые проблемы современной электрохимии, перевод англ. под ред. Я. М. Колотыркина, Издательство, 1960.
33. Вдовин Ю. А., Левич В. Г., Мямлин В. А., *ДАН СССР*, **124**, 350 (1959); **126**, 1296 (1959).
Вдовин Ю. А., Графов Б. М., Мямлин В. А., *ДАН СССР*, **129**, 827 (1959).
34. Фрумкин А. Н., *Z. phys. Chem.*, **164A**, 121 (1933).
35. Левина С., Заринский В., *Acta physicochim. URSS*, **6**, 491 (1937); **7**, 485 (1937).
36. Freise V., *Z. Elektrochem.*, **56**, 822 (1952).
37. Eigen M., Wicke E., *Naturwiss.*, **38**, 453 (1951).
Wicke E., Eigen M., *Z. Elektrochem.*, **56**, 551 (1952); *Naturwiss.*, **39**, 545 (1952); *Z. Naturforsch.*, **8a**, 161 (1953).
38. Grahame D. C., *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
39. Vetter K. J., Manecke G., *Z. phys. Chem.*, **195**, 337 (1950).
40. Vetter K. J., *Z. phys. Chem.*, **194**, 199 (1950).
41. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **55**, 121 (1951).
42. Vetter K. J., *Z. phys. Chem.*, **194**, 284 (1950).
Vetter K. J., Manecke G., *Z. phys. Chem.*, **195**, 270 (1950).
Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **59**, 596 (1955).
43. Eyring H., Glasstone S., Laidler K. J., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1053 (1939).
44. Vetter K. J., *Z. Naturforsch.*, **7a**, 328 (1952).
45. Lorenz W., *Naturwiss.*, **40**, 576 (1953).
46. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **56**, 931 (1952).
47. Gerischer H., *Z. phys. Chem.*, **202**, 292 (1953).
Gerischer H., Vielstich W., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **3**, 16 (1955).

48. Есин О., Z. phys. Chem., 171A, 341 (1934).
49. Audubert R., J. Physique Radium, 3, 8, 81 (1942); Disc. Faraday Soc., 1, 72 (1947).
50. Лошкарев М., Есин О., Acta physicochim. URSS, 8, 189 (1938).
51. Ройтер В., Юза В., Полуян Е., Acta physicochim. URSS, 10, 389 (1939); 10, 845 (1939).
52. Lorenz W., Z. Elektrochem., 58, 912 (1954).
53. Лосев В. В., ДАН СССР, 100, 111 (1955).
54. Vetter K. J., Thieme G., Z. Elektrochem., 64, 805 (1960).
55. Gerischer H., Vetter K. J., Z. phys. Chem., 197, 92 (1951).
56. Lange E., Z. Elektrochem., 55, 76 (1951).
57. Долин П., Эршлер Б., Acta physicochim. URSS, 13, 747 (1940).
Долин П., Эршлер Б., Фрумкин А., Acta physicochim. URSS, 13, 779 (1940).
Долин П., Эршлер Б. В., ЖФХ, 14, 907 (1940).
Долин П., Эршлер Б. В., Фрумкин А., ЖФХ, 14, 916 (1940).
58. Луковцев П., Левина С., Фрумкин А., Acta physicochim. URSS, 11, 21 (1939).
Фрумкин А., Disc. Faraday Soc., 1, 64 (1947).
59. Agar I. N., Ann. Rep. Progr. Chem., 44, 5 (1947).
60. Gerischer H., Z. Elektrochem., 54, 362 (1950).
61. Brandes H., Z. phys. Chem., 142A, 97 (1929).
62. Erdey-Gruz T., Kromey G. G., Z. phys. Chem., 157A, 213 (1931).
63. Bowden F. P., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., 120A, 59, 80 (1928).
Bowden F. P., O'Connor E. A., Proc. Roy. Soc., 128A, 317 (1930).
Baars E., Sitzber. Ges. Förd. Naturwiss. Marburg, 63, 213 (1928).
64. Oberbeck A., Wied. Ann., 31, 337 (1887).
Prings J. N., Z. Elektrochem., 19, 255 (1913); M/LeBlanc, abh. Bunsenges. № 3 (1910); Кнобе М., J. Am. Chem. Soc., 46, 2613 (1924).
Newbery E., Proc. Roy. Soc., 107A, 486 (1925); 111A, 182 (1926); 114A, 103 (1927); 119A, 680, 686 (1928).
65. Randles J. E. B., Disc. Faraday Soc., 1, 11 (1947).
66. Nerst W., Z. phys. Chem., 47, 52 (1904).
67. Brunner E., Z. phys. Chem., 47, 56 (1904); 58, 1 (1907).
68. Noyes A. A., Whitney W. R., Z. phys. Chem., 23, 689 (1897).
69. Bruner L., Tolloczko S., Z. phys. Chem., 35, 283 (1900).
70. Salomon E., Z. phys. Chem., 24, 55 (1897).
71. Nernst W., Merriam E. S., Z. phys. Chem., 53, 235 (1905).
72. Haber F., Russ R., Z. phys. Chem., 47, 257 (1904).
73. Sackur O., Z. phys. Chem., 54, 641 (1906).
74. Weigert F., Z. phys. Chem., 60, 513 (1907).
75. Van Name R. G., Edgar G., Am. J. Sci., 29, 237 (1910); Z. phys. Chem., 73, 97 (1910).
76. Wilson R. E., Youtz M. A., Ind. Eng. Chem., 15, 603 (1923).
77. Agar J. N., Bowden F. P., Proc. Roy. Soc., 169A, 206 (1939).
78. Nernst W., Z. phys. Chem., 2, 613 (1888).
79. Baars E., Handb. d. Physik, Bd. 13, Berlin, 1928, S. 558.
80. Eucken A., Z. phys. Chem., 59, 72 (1907).
81. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 199, 22 (1952).
82. Eucken A., Z. Elektrochem., 38, 341 (1932).

83. Левич В. Г., Физико-химическая гидродинамика, изд. 2-е, Москва, 1959.
84. Pohlhausen E., Z. angew. Math. Mechan., **1**, 115 (1921).
85. Левич В. Г., Acta physicochim. URSS, **17**, 257 (1942).
86. Von Karman Th., Z. angew. Math. Mechan., **1**, 233, 244 (1921).
87. Vielstich W., Z. Elektrochem., **57**, 646 (1953).
88. Prantl L., Phys. Z., **11**, 1072 (1910); **29**, 487 (1928).
89. Blasius H., Z. angew. Math. Physik, **56**, 1 (1908).
90. King C. V., Cathcart W. H., J. Am. Chem. Soc., **59**, 63 (1937).
91. Lin C. S., Denton E. W., Gaskill H. S., Putnam G. L., Ind. Eng. Chem., **43**, 2136 (1951).
92. Elias F., Z. angew. Math. Mechan., **9**, 434 (1929); **10**, 1 (1930).
93. Lighthill M. J., Proc. Roy. Soc., **202A**, 359 (1950).
94. Trümppler G., Zeller H., Helv. chim. acta, **34**, 952 (1951).
95. Левич В. Г., Disc. Faraday Soc., **1**, 37 (1947).
96. Wagner C., J. Appl. Phys., **19**, 837 (1948).
97. Gregory D. P., Riddiford A. C., J. Chem. Soc., **1956**, 3756.
98. Vielstich W., Z. anal. Chem., **173**, 84 (1960).
99. Сивер Ю. Г., Кабанов Б. Н., ЖФХ, **22**, 53 (1948); **23**, 428 (1949).
100. Прантль Л., Гидроаэродинамика, Издательство, 1951.
101. ten Bosch E., Wärmeübertragung, Springer, 1936.
102. Reichardt H., Z. angew. Math. Mechan., **20**, 297 (1940).
103. Левич В. Г., ЖФХ, **22**, 575, 711, 721 (1948).
104. Kraussold H., Forsch. Gebiete Ingenieurwesen, **4**, 39 (1933).
105. Chilton T. H., Colburn A. P., Ind. Eng. Chem., **26**, 1183 (1934); Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **29**, 174 (1933).
106. Uchida S., J. Soc. Ind. Japan, **B36**, 416 (1933); **B36**, 635 (1933); **B37**, 456 (1934).
107. Linton W. H., Sherwood T. K., Ind. Eng. Chem., **26**, 516 (1934).
108. King C. V., J. Am. Chem. Soc., **57**, 828 (1935).
109. Hausen H., Z. Ver. dtsh. Ing. Beih. Verfahrenstechn., **4**, 91 (1943).
110. Jablczynski K., Z. phys. Chem., **64**, 748 (1908).
111. Wildermann M., Z. phys. Chem., **66**, 445 (1909).
112. King C. V., Schack M., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1212 (1935).
113. Karaoglanooff Z., Z. Electrochem., **12**, 5 (1906).
114. Glasstone S., Trans. Electrochem. Soc., **59**, 277 (1931).
Glasstone S., Hickling A., Electrolytic Oxidation and Reduction, London, 1935, p. 81.
115. Laitinen H. A., Kolthoff I. M., J. Phys. Chem., **45**, 1061 (1941).
116. Левич В. Г., Acta physicochim. URSS, **19**, 117 (1944).
117. Agar J. N., Disc. Faraday Soc., **1**, 20 (1947); Trans. Electrochem. Soc., **95**, 361 (1949).
118. Wagner C., J. Phys. Chem., **53**, 1030 (1949); Trans. Electrochem. Soc., **95**, 161 (1949).
119. Keulegan G. H., J. Res. Nat. Bur. Stand., **47**, 156 (1951).
120. Tobias C. W., Eisenberg M., Wilke C. R., J. Electrochem. Soc., **99**, 359c (1952).
Wilke C. R., Eisenberg M., Tobias C. W., J. Electrochem. Soc., **100**, 513 (1953); Chem. Eng. Prog., **49**, 663 (1953).
121. Ibl N., Helv. chim. acta, **37**, 1149 (1954).
122. Ibl N., Buob K., Trümppler G., Helv. chim. acta, **37**, 2251 (1954).

123. Ibl N., R ü e g g W., Tr ü m p l e r G., *Helv. chim. acta*, **36**, 1624 (1953).
124. Ibl N., B a r r a d a Y., Tr ü m p l e r G., *Helv. chim. acta*, **37**, 583 (1954).
125. A n t w e i l e r H. J., *Z. Elektrochem.*, **43**, 596 (1937); **44**, 719 (1938); 831, 888 (1938).
126. Ibl N., M ü l l e r R., *Z. Elektrochem.*, **59**, 671 (1955).
127. B r e n n e r A., *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, **1941**, 28.
128. R e a d H. J., G r a h a m A. K., *Trans. Electrochem. Soc.*, **78**, 279 (1940); **80**, 329 (1941).
129. Э р ш л e p Б. Б., *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 269 (1947); *ЖФХ*, **22**, 683 (1948).
130. V e t t e r K. J., M a n e c k e G., *Z. phys. Chem.*, **195**, 270 (1951).
131. W a r b u r g E., *Wied. Ann.*, **67**, 493 (1899).
132. K r ü g e r F., *Z. phys. Chem.*, **45**, 1 (1903).
133. R o s e b r u g h R., L a s h M i l l e r W., *J. Phys. Chem.*, **14**, 816 (1910).
134. F a l k G., L a n g e E., *Z. Elektrochem.*, **54**, 132 (1950).
135. G e r i s c h e r H., *Z. phys. Chem.*, **198**, 286 (1951); *Z. Elektrochem.*, **55**, 98 (1951).
136. V e t t e r K. J., *Z. phys. Chem.*, **199**, 285 (1952).
137. W e b e r H. F., *Wied. Ann.*, **7**, 536 (1879).
138. S a n d H. J. S., *Phil. Mag.*, **1**, 45 (1900); *Z. phys. Chem.*, **35**, 641 (1900).
139. B u t l e r J. V. A., A r m s t r o n g G., *Proc. Roy. Soc.*, **139A**, 406 (1933).
140. B u t l e r J. V. A., *Electrical Phenomena at Interfaces*, London, 1951.
141. C o t t r e l l F. G., *Z. phys. Chem.*, **42**, 385 (1903).
142. S t e f a n, *Wiener Sitzber.*, **79**, 11, 161 (1879).
143. H e y r o v s k y J., *Chem. listy*, **16**, 256 (1922); *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **44**, 488 (1925).
144. H e y r o v s k y J., *Polarography*, Wien, 1941.
145. K o l t h o f f I. M., L i n g a n e J. J., *Polarography*, New York, 1952.
146. V o n S t a c k e l b e r g M., *Polarographische Arbeitsmethoden*, Berlin, 1950.
147. I l k o v i č D., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **6**, 498 (1934); *J. chim. phys.*, **35**, 129 (1938).
148. V o n S t a c k e l b e r g M., *Z. Elektrochem.*, **45**, 466 (1939).
S t r e h l o w H., v o n S t a c k e l b e r g M., *Z. Elektrochem.*, **54**, 51 (1950).
149. M a c G i l l a v r y D., R i d e a l E. K., *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **56**, 1013 (1937).
150. K o u t e c k y J., *Chem. listy*, **47**, 9 (1953); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 311 (1953); *Chem. listy*, **47**, 323 (1953); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 597 (1953).
151. L i n g a n e J. J., K o l t h o f f I. M., *Chem. Rev.*, **24**, 1 (1939).
152. L i n g a n e J. J., L o v e r i d g e B. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 438 (1950).
153. K a m b a r a T., T a c h i J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **23**, 219, 225 (1950); *Proc. I Intern. Polarogr. Congr. Prag*, **1**, 126 (1951).
154. K a m b a r a T., T a c h i J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 284 (1952).
155. K o u t e c k y J., *Čs. Čas. Fys.*, **2**, 117 (1952); *Czech. J. Physics*, **2**, 50 (1953).
156. H a n s W., J e n s c h W., *Z. Elektrochem.*, **56**, 648 (1952).
157. H a n s W., *Z. Elektrochem.*, **59**, 623 (1955).
158. M a t s u d a H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 342 (1953).
159. H a n s W., H e n n e W., M e u r e r E., *Z. Elektrochem.*, **58**, 386 (1954).

160. Heyrovsky J., Ilkovič D., Coll. Czech. Chem. Comm., 7, 198 (1935).
161. Lingane J. J., J. Am. Chem. Soc., 61, 2099 (1939).
162. Von Stackelberg M., von Freyhold H., Z. Elektrochem., 46, 120 (1940).
163. Lingane J. J., Chem. Rev., 29, 1 (1941).
164. Vielstich W., Gerischer H., Z. phys. Chem. (N. F.), 4, 10 (1955).
165. Fischer H., Z. Elektrochem., 55, 92 (1951); Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer, 1954.
166. Lorenz W., Z. Naturforsch., 9a, 716 (1954).
167. Eucken A., Z. phys. Chem., 64, 564 (1908).
168. Gerischer H., Z. phys. Chem., 201, 55 (1952).
169. Koutecky J., Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 337 (1947).
170. Koutecky J., Proc. I Intern. Polarogr. Congr., 1, 826 (1951); Chem. listy, 46, 193 (1952).
171. Delahay P., Stiehl G. L., J. Am. Chem. Soc., 74, 3500 (1952).
172. Miller S. L., J. Am. Chem. Soc., 74, 4130 (1952).
173. Wiesner K., Z. Elektrochem., 49, 164 (1943); Chem. listy, 41, 6 (1947).
174. Brdička R., Wiesner K., Naturwiss., 31, 247 (1943); Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 39 (1947); Chem. listy, 40, 66 (1946); Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 138 (1947).
Brdička R., Wiesner K., Schäferna K., Naturw., 31, 391 (1943).
175. Brdička R., Proc. I Intern. Polarogr. Congr., 3, 332 (1951); Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 41 (1954).
176. Delahay P., J. Am. Chem. Soc., 73, 4944 (1951).
177. Koutecky J., Koryta J., Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 845 (1954); Chem. listy, 48, 996 (1954).
178. Henke K. H., Hans W., Z. Elektrochem., 59, 676 (1955).
179. Henke K. H., Hans W., Z. Elektrochem., 57, 591 (1953).
180. Koutecky J., Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 857 (1954); Chem. listy, 47, 1758 (1953).
181. Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 387 (1955).
182. Lorenz W., Z. phys. Chem., 202, 275 (1953).
183. Volmer M., Phys. Z. USSR, 4, 346 (1933).
184. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., Nature, 163, 398 (1949).
185. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., Phil. Trans. Roy. Soc., 243A, 299 (1951).
186. Damjanovic A., Bockris J. O'M., J. Electrochem. Soc., 110, 1035 (1963).
187. Vermilyea D. A., J. Chem. Phys., 25, 1254 (1956).
188. Fleischmann M., Thirsk H. R., Electrochim. acta, 2, 22 (1960).
189. Burton W. K., Cabrera N., Disc. Faraday Soc., 5, 33 (1949).
190. Cabrera N., Burton W. K., Disc. Faraday Soc., 5, 40 (1949).
191. Jahnke, Emde, Lösch, Tafeln höherer Funktionen, 6. Aufl., 1960, S. 207.
192. Conway B. E., Bockris J. O'M., Electrochim. acta, 3, 340 (1961).
193. Frank F. C., Disc. Faraday Soc., 5, 48 (1949).
194. Frank F. C., Phil. Mag., 41, 200 (1950).
195. Brandes H., Z. phys. Chem., 126, 196 (1927).

196. Brandes H., Volmer M., Z. phys. Chem., **155**, 466 (1931).
197. Volmer M., Weber A., Z. phys. Chem., **119**, 277 (1926).
198. Vermilyea D. A., I Internat. Congr. Met. Corr., London, 1961, p. 34—43.
199. Volmer M., Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939.
200. Kaischew R., Stranski I. N., Z. phys. Chem., **B26**, 317 (1934); **A170**, 295 (1934).
201. Stranski I. N., Kaischew R., Phys. Z., **36**, 393 (1935).
202. Becker R., Döring W., Ann. Phys., **24** (5), 719 (1935).
203. Kaischew R., Mutaftschiew B., Z. phys. Chem., **204**, 334 (1955).
204. Gerischer H., Z. phys. Chem. (N. F.), **14**, 184 (1958).
205. Haber F., Russ R., Z. phys. Chem., **47**, 257 (1904); Brunner E., Z. phys. Chem., **58**, 1 (1907).
206. Vielstich W., Jahn D., Z. Elektrochem., **64**, 43 (1960).
207. Фрумкин А. Н., Тедорадзе Г., Z. Elektrochem., **62**, 251 (1958).
208. Gerischer H., Z. Elektrochem., **62**, 256 (1958).
209. Vetter K. J., Z. phys. Chem., **194**, 284 (1950).
210. Grahame D. C., J. Electrochem. Soc., **99**, 370C (1952).
211. Gerischer H., Z. physik. Chem., **198**, 286 (1951).
212. Le Blanc M., Abh. Bunsenges., **3**, 1 (1910).
213. Reichinstein R., Z. Elektrochem., **15**, 734 (1909); **16**, 916 (1910).
214. Gierst L., Juliard A. L., Proc. CITCE, Mailand, **1**, 117 (1951); J. Phys. Chem., **57**, 701 (1953).
215. Delahay P., Berzins T., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486, 4205, (1953).
Delahay P., Mattax C. C., J. Am. Chem. Soc., **76**, 874 (1954).
Делахей П., Новые приборы и методы в электрохимии, Издательство ИЛ, 1957.
216. Berzins T., Delahay P., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6448 (1955).
217. Berzins T., Delahay P., Z. Elektrochem., **59**, 792 (1955).
218. Delahay P., Berzins T., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486 (1953).
219. Smutek M., Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 31 (1954); Chem. listy, **47**, 963 (1953).
220. Gierst L. E., Z. Elektrochem., **59**, 784 (1955).
221. Delahay P., Mattax C. C., Berzins T., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5319 (1954).
222. Делахей П., Новые приборы и методы в электрохимии, Издательство ИЛ, 1957, стр. 237.
223. Gierst L. E., Juliard A. L., J. Phys. Chem., **57**, 701 (1953).
224. Hickling A., Trans. Faraday Soc., **38**, 27 (1942).
225. Schoen J., Staubach K. E., Regelungstechnik, **2**, 157 (1954).
Gerischer H., Vielstich W., Z. phys. Chem. (N. F.), **4**, 10 (1955).
Gerischer H., Staubach K. E., Z. Elektrochem., **61**, 789 (1957).
226. Breiter M., Will F. G., Z. Elektrochem., **61**, 1177 (1957).
227. Smutek M., Proc. I. Internat. Polarogr. Congr., **1**, 677 (1952).
228. Kambara T., Tachi I., Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 135 (1952).
229. Delahay P., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1430 (1953).
230. Gerischer H., Vielstich W., Z. phys. Chem. (N. F.), **3**, 16 (1905).
231. Gerischer H., Z. Elektrochem., **59**, 604 (1955).
232. Eyring H., Marker L., Kwoh T. C., J. Phys. Coll. Chem., **54**, 1453 (1949).

233. Tanaka N., Tamamushi R., Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 187 (1949); Proc. I Intern. Polarogr. Congr., **1**, 486 (1951).
Tamamushi R., Tanaka N., Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 227 (1949); **23**, 110 (1950).
234. Goto R., Tachi I., Proc. I Intern. Polarogr. Congr., **1**, 169 (1951).
235. Tockstein A., Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 101 (1951).
Kalousek M., Tockstein A., Proc. I Intern. Polarogr. Congr., **1**, 557 (1951).
236. Delahay P., Strassner J. E., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5218 (1951).
237. Gauguin R., Charlot G., Coursier J., Anal. chim. acta, **7**, 172 (1952).
238. Badoz — Lambling J., Gauguin R., Anal. chim. acta, **8**, 471 (1953).
239. Мейман Н., ЖФХ, **22**, 1454 (1948).
240. Koutecsky J., Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 597 (1953); Chem. listy, **47**, 323 (1953).
241. Doss K. S. G., Agarwal H. P., J. Sci. Ind. Res. India, **9B**, 280 (1950).
242. Doss K. S. G., Agarwal H. P., Proc. Indian Acad. Sci., **34A**, 263 (1951); **35A**, 45 (1952).
243. Oldham K. B., Trans. Faraday Soc., **53**, 80 (1957).
244. Barker G. C., Anal. Chim. Acta, **18**, 118 (1958).
245. Barker G. C., Faircloth R. L., Gardner A. W., Nature, **181**, 247 (1958).
246. Barker G. C., Trans. Symp. Electrode Processes, Philadelphia, 1959, p. 325 (1961).
247. Вдовин Ю. А., ДАН СССР, **120**, 554 (1958).
248. Matsuda H., Delahay P., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1547 (1960).
249. Delahay P., Senda M., Weis C. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 312 (1961).
250. Delahay P., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, v. 1, New York, 1961, p. 233—318.
251. Senda M., Delahay P., J. Phys. Chem., **65**, 1580 (1961).
252. Imai H., Delahay P., J. Phys. Chem., **66**, 1108 (1962).
253. Grahame D. C., Chem. Rev., **41**, 441 (1947); J. Am. Chem. Soc., **71**, 2975 (1952); **74**, 1207 (1952); **76**, 4819 (1954).
254. Senda M., Delahay P., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3763 (1961).
255. Imai H., Delahay P., J. Phys. Chem., **66**, 1683 (1962).
256. Barker G. C., Nürnberg H. W., Bolzan J. A., Совещание ЦИТЦЕ, Москва, 1963.
257. Barker G. C., Nürnberg H. W., Naturwiss., **51**, 191 (1964).
258. Кабанов Б., Acta physicochim. URSS, **5**, 193 (1936).
259. Bockris J. O' M., Azzam A. M., Trans. Faraday Soc., **48**, 145 (1952).
260. Bowden F. P., Agar J. N., Ann. Rep. Progr. Chem., **35**, 90 (1938).
Agar J. N., Bowden F. P., Proc. Roy. Soc., **169A**, 206 (1939).
261. Kortüm G., Bockris J. O' M., Textbook of Electrochemistry, v. II, Elsevier Publ. Comp., 1951, p. 397. В новом 2 издании термин перенапряжение активации больше не используется; Kortüm G., Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1957.
262. Lange E., Z. Elektrochem., **55**, 76 (1951); Lange E., Nagel K., Z. Elektrochem., **53**, 21 (1949).
263. Vaars E., Handb. d. Physik, Bd. 13, Springer, 1928, S. 564 (химическая поляризация), S. 547 (концентрационная поляризация); Kramann R., Handb. exp. Physik, Bd. 12, 2, Leipzig, 1933, S. 167, 195

- (химическая поляризация), S. 184 (концентрационная поляризация).
264. Falk G., Lange E., Z. Naturforsch., **1**, 388 (1946); Z. Elektrochem., **54**, 132 (1950).
Lange E., Z. Elektrochem., **59**, 638 (1955).
265. Günterschulze A., Betz H., Z. Phys., **91**, 70 (1934); **92**, 376 (1934).
W. Ch. van Geel, Physica, **17**, 761 (1951).
266. Vermilyea D. A., Acta Metallurgica, **1**, 282 (1953); **2**, 476, 482 (1954); **3**, 106 (1955); J. Electrochem. Soc., **102**, 655 (1955).
267. Dewald J. F., J. Electrochem. Soc., **102**, 1 (1955); Acta Metallurgica, **2**, 340 (1954).
268. Torrisi A. F., J. Electrochem. Soc., **102**, 176 (1955).
269. Vetter K. J., Z. phys. Chem., **202**, 1 (1953); Z. Elektrochem., **58**, 230 (1954); Z. phys. Chem. (N. F.), **4**, 165 (1955); Z. Elektrochem., **59**, 67 (1955).
270. Weil K., Z. Elektrochem., **59**, 711 (1955).
271. Wagner C., J. Electrochem. Soc., **98**, 116 (1951).
272. Piontelli R., Gazz. chim. ital., **83**, 357, 370 (1953).
273. Piontelli R., Bianchi G., Aletti R., Z. Elektrochem., **56**, 86 (1952).
274. Piontelli R., Bianchi G., Bertocci U., Guerci C., Rivolta B., Z. Elektrochem., **58**, 54 (1954).
275. Piontelli R., Z. Elektrochem., **59**, 778 (1955).
276. Vetter K. J., Z. Elektrochem., **55**, 274 (1951); Knorr C. A., Z. Elektrochem., **57**, 599 (1953).
277. Breiter M., Guggenberger Th., Z. Elektrochem., **60**, 594 (1956); **62**, 859 (1958).
-

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

§ 90. Постановка задачи

В последующих параграфах будут рассмотрены методы, которые могут быть использованы для выяснения механизма электролитической реакции. Под механизмом реакции подразумевается последовательность отдельных стадий, которые в действительности протекают последовательно или одновременно и в совокупности образуют суммарную электродную реакцию. *Выявление этой последовательности реакций, как и в химической кинетике, возможно только экспериментальным путем. Теоретическое вычисление, например на основе квантовой теории, еще невозможно.*

Первой целью данных методов является так же, как в химической кинетике, *определение порядков реакций*. Порядки реакций можно находить только зная *природу замедленной стадии*. Поэтому необходимо сначала установить вид перенапряжения.

Однако прежде чем рассматривать вид перенапряжения, нужно быть уверенным, что на электроде протекает только одна суммарная реакция. Для определения величин порядков реакций в конце исследований нужно *точно знать эту электродную суммарную реакцию*. Поэтому первой задачей является качественное и количественное исследование протекающей на электроде суммарной реакции.

§ 91. Исследование суммарной электродной реакции

При определении механизма электрохимической реакции необходимо изучить электрохимическое превращение, скорость которого, по закону Фарадея, пропорциональна плотности тока. Существенно при этом знать число независимых электродных реакций, одновременно протекающих в изучаемой электродной системе. При протекании нескольких реакций для определения механизма нужно знать ток именно изучаемой электродной суммарной реакции, протекающей по закону Фарадея. Поэтому необходимо, например, химическим анализом проверить, приводит ли ток в данной области потенциалов к 100%-ному превра-

щению по исследуемой суммарной электродной реакции, иначе говоря, равен ли единице *выход по току* изучаемой электродной суммарной реакции. Если это не так, то химическим анализом нужно определить зависимость выхода по току от потенциала в данных экспериментальных условиях.

Сказанное поясняется рис. 129. На этом рисунке нанесены искомая поляризационная кривая 2 с равновесным потенциалом ε_0 и поляризационная кривая *мешающего процесса* * 3 с равновесным потенциалом ε'_0 . Суммарная поляризационная кривая 1 со стационарным потенциалом без тока $\varepsilon(0)$ измеряется на опыте. Согласно Вагнеру и Трауду¹, эта кривая получается сложением плотностей тока обоих процессов. Потенциал $\varepsilon(0)$ называется *смешанным потенциалом* (см. § 176). Из отношения изучаемой плотности тока (заштриховано) к общей

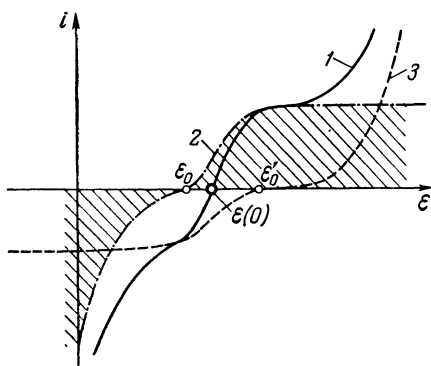
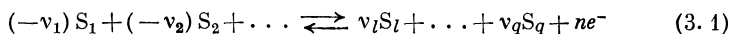


Рис. 129. Сложение плотности тока $i(\varepsilon)$ изучаемой электродной реакции (2) с плотностью тока мешающей реакции (3) в суммарную плотность тока (1).

плотности тока, которое равно выходу по току, следует, что этот выход по току может быть и меньше и больше 100% и может сильно зависеть от потенциала.

Зависимость равновесного потенциала ε_0 суммарной электродной реакции



от концентрации, согласно уравнению Нернста, имеет следующий вид:

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \sum v_j \cdot \ln a_i \quad (3.2)$$

Однако для смешанного потенциала $\varepsilon(0)$ это условие не выполняется.

При известных условиях величина плотности тока побочного процесса при смешанном потенциале в большей или меньшей степени определяется процессом диффузии. Тогда изменение интенсивности перемешивания электролита должно изменять

* Например, выделение и восстановление O_2 .

плотность тока побочного процесса, что, в свою очередь, сдвинет смешанный потенциал. Следовательно, зависимость стационарного потенциала от интенсивности перемешивания электролита указывает на то, что он является термодинамически необратимым смешанным потенциалом.

Состояние электрода, благодаря предварительной обработке, может быть различным. Однако равновесный потенциал, по термодинамическим соображениям, не должен зависеть от этого состояния, так как оно сказывается только на скорости установления равновесия, т. е. на плотности тока обмена i_0 или на предельной плотности тока реакции i_p , а не на самой равновесной величине. Напротив, смешанный потенциал, величина которого определяется сложением поляризационных кривых изучаемой реакции и побочного процесса, в общем случае зависит от состояния электрода.

Поэтому необходимо иметь в виду следующие критерии суммарной электродной реакции, не сопровождающейся побочным процессом:

- 1) потенциал, при котором ток отсутствует, подчиняется уравнению Нернста;
- 2) перемешивание электролита не влияет на потенциал, при котором тока нет;
- 3) потенциал, при котором ток не протекает, не зависит от состояния электрода.

Вообще говоря, эти критерии применимы только к равновесному потенциалу ϵ_0 или к потенциалу, при котором ток отсутствует.

Но даже, когда эти критерии выполняются, при потенциалах, существенно удаленных от равновесного значения ϵ_0 , может начаться еще одна побочная реакция. На наличие такой реакции часто указывает ступень или другие нерегулярности на кривой ток — напряжение.

С побочными реакциями возникновения или восстановления поверхностных окислов (хемосорбированных слоев) нужно считаться в особенности при малых плотностях тока или при измерениях с включением или выключением. Эти реакции не только изменяют состояние поверхности электрода, но в известных условиях составляют еще существенную долю плотности тока, так что изучаемый процесс не обуславливает измеряемой плотности тока.

Все рассуждения в последующих разделах от § 92 до § 113 относятся к истинной плотности тока, которая характеризует изучаемую суммарную электродную реакцию после учета всех других побочных реакций. При этом побочными реакциями считаются процессы, не зависящие от реакций, которые необходимо

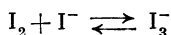
изучить. Пример окислительно-восстановительной реакции под-подид поясняет сказанное. При повышенных концентрациях подида суммарной электродной реакцией преимущественно является



при пониженных концентрациях I^- протекает главным образом суммарная электродная реакция



Доля первой или второй суммарной реакции зависит от равновесия



Поэтому эти две реакции не являются независимыми. Напротив, возможные одновременно с этими реакциями выделение или восстановление кислорода или выделение водорода и являются независимыми побочными процессами.

Вообще, суммарные электродные реакции, которые при любом составе электролита приводят к одним и тем же равновесным потенциалам, взаимосвязаны и их нужно рассматривать как один процесс с одним суммарным превращением. В приведенном выше примере первая реакция дает

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{I}^-}}{a_{\text{I}_3^-}} \quad (3.4a)$$

а вторая

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{I}_2}}{a_{\text{I}^-}^2} \quad (3.4b)$$

Если для электролита действительно характерны равновесные активности $a_{\text{I}_3^-}$, a_{I_2} и a_{I^-} , то оба уравнения приводят к одному значению потенциала *.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

А. ИЗМЕРЕНИЯ С ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ

§ 92. Зависимость предельных плотностей тока от перемешивания электролита

При исследовании кинетики реакции электрохимического превращения необходимо изучить перенапряжения. Так как для разных видов перенапряжения закономерности весьма различны,

* Здесь, конечно, нельзя подставлять аналитические концентрации подида ($\text{I}_2 + \text{I}_3^-$) или подида ($\text{I}^- + \text{I}_3^-$).

то прежде всего необходимо узнать, какой вид перенапряжения в данном случае имеет место.

Для решения этого вопроса нужно исходить из возникновения и свойств предельных токов. Предельные плотности тока могут быть предельными плотностями тока либо диффузии, либо реакции. Решить, о каком виде идет речь, по Феттеру², сравнительно легко*. Усиление перемешивания электролита уменьшает толщину диффузионного слоя δ и тем самым увеличивает предельную плотность тока диффузии i_d . Предельная плотность тока только реакции, по определению перенапряжения реакции, не зависит от перемешивания**.

Для вращающегося дискового электрода (см. § 78) пропорциональность предельной плотности тока величине \sqrt{m} (m — число оборотов) означает, что эта предельная плотность тока является чисто диффузионной без заметного влияния реакции. Предельная плотность тока только реакции не зависит от числа оборотов m (см. рис. 206 и 256, в).

§ 93. Колебания тока и потенциала во времени

При гальваностатическом включении для зависимости от перемешивания при турбулентном режиме характерны нерегулярные колебания напряжения с амплитудой ± 100 мв и больше и средней частотой около 1 гц, наблюдающиеся даже при постоянной скорости перемешивания. При потенциостатическом включении² возникают соответствующие нерегулярные колебания тока около $\pm 10\%$ от предельного тока. *Плотность тока реакции свободна от этих явлений.* На рис. 130 воспроизведены характерные осциллограммы этих колебаний при предельном токе диффузии как при потенциостатическом, так и при гальваностатическом включении.

Возникновение этих колебаний при достижении предельной плотности тока диффузии иллюстрируется рис. 131. Уже при одной десятой от предельной плотности тока диффузии имеются заметные колебания (± 1 мв).

Причина этих колебаний заключается в кратковременных изменениях толщины диффузионного слоя вследствие турбулентности в растворе электролита, который омывает электрод.

* В полярографии эти представления возникли раньше (см., например, B r d i c k a R, H a n u š V., K o u t e c k ý J., Progress in polarography, Intersci. Publ., New York — London, 1962, v. 1, p. 145. (Прим. перев.)

** Кроме того, предельная плотность тока реакции, как правило, имеет температурный коэффициент, в несколько раз превышающий температурный коэффициент предельной плотности тока диффузии. (Прим. перев.)

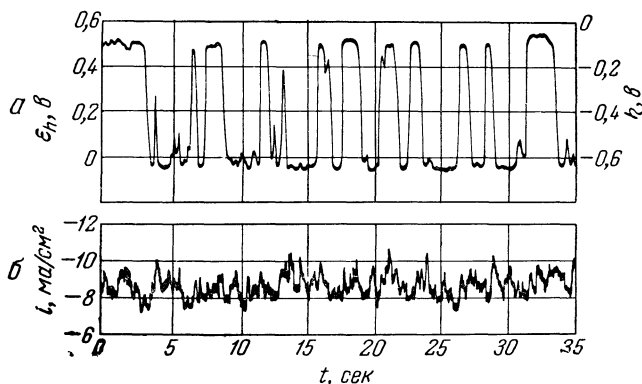


Рис. 130. Нерегулярные колебания потенциала ε_h и плотности тока i во времени при достижении предельной плотности тока диффузии при гальваностатическом (а) и потенциостатическом (б) включении (Pt/0,01 M I₂, 0,1 M KI, 1 н. H₂SO₄, катодн.) по неопубликованным измерениям Феттера и Арнольда.

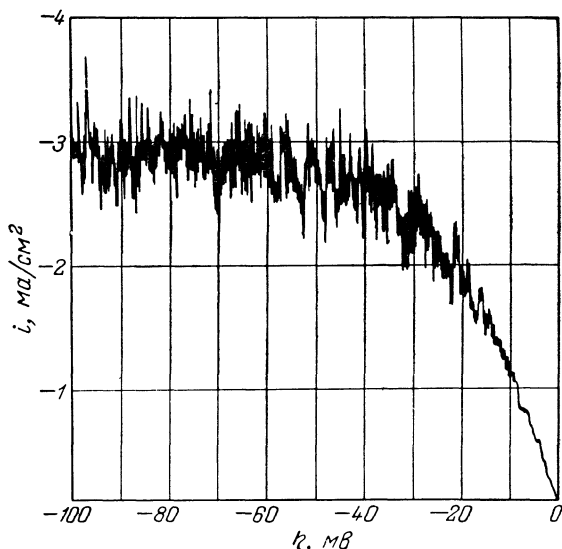


Рис. 131. Потенциостатическая поляризационная кривая, снятая при непрерывном повышении напряжения ($\frac{d\eta}{dt} = 10 \text{ мв} \cdot \text{мин}^{-1}$) в условиях турбулентного перемешивания электролита (0,01 M I₂, 0,1 M KI, 1 н. H₂SO₄, на Pt, катодн.) по неопубликованным измерениям Феттера и Арнольда.

Установление стационарного градиента диффузии требует определенного времени $\tau = \delta^2/2D$. Более кратковременные колебания толщины слоя по току или потенциалу не заметны, так как распределение концентрации устанавливается слишком медленно. Поэтому заметны только колебания среднего значения δ за время τ . Отсюда понятна также средняя частота $1/\tau$ наблюдаемых колебаний, которая при $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $\delta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ равна $1/\tau = 2,5 \text{ сек}^{-1}$.

Если одновременно проявляются примерно в равной степени замедленность и диффузии и реакции и, следовательно, предельный ток обуславливается как диффузией, так и реакцией, то амплитуда колебаний плотности тока и потенциала во времени в большей или меньшей степени уменьшается. Амплитуда колебаний уменьшается также и при наложении других электродных процессов, например выделение водорода.

На вращающемся дисковом электроде подобные колебания не возникают, так как пограничный слой образуется в условиях ламинарных потоков у электрода.

§ 94. Наложение процессов диффузии и реакции, когда перенапряжение реакции мало по сравнению с перенапряжением диффузии

Если перенапряжение реакции одновременно с перенапряжением диффузии не проявляется, то и при анодном и при катодном направлении тока должна возникать только предельная плотность тока диффузии i_d . На вопрос о том, наблюдается ли предельная плотность тока только диффузии i_d или она уменьшена реакцией, ответить без тщательного исследования невозможно. Замедленность реакции с участием продуктов восстановления, возникающих по реакции перехода, приводит к появлению анодной предельной плотности тока реакции i_p , если только и при более низких плотностях тока не возникает предельная плотность тока диффузии i_d вследствие обеднения раствора по восстановленному веществу S_j (с $v_j < 0$) суммарной электродной реакции. При $i_p \gg i_d$ наблюдающаяся предельная плотность тока, согласно уравнению (2. 496), $i_{пр} \approx i_d$. Соотношение $i_p \gg i_d$ одновременно означает, что долей перенапряжения реакции η_p по сравнению с перенапряжением диффузии η_d можно пренебречь ($\eta_d \gg \eta_p$).

В принципе, согласно уравнению (2. 496), замедленность реакции уменьшает предельную плотность тока $i_{пр}$ ниже значения, которое имеет предельная плотность тока диффузии $i_d > i_{пр}$ без замедленности реакции. Если i_p и i_d являются величинами одного порядка, то предельный ток не будет предельным током только диффузии или только реакции. Зависимость предельного тока

от интенсивности перемешивания электролита (числа оборотов m) должна быть меньше, чем для i_d , но этот ток по критериям, перечисленным в § 92 и 93, может обладать свойствами предельного тока диффузии. При замедленности катодной реакции это явление соответствующим образом сказывалось бы на катодном предельном токе.

Если замедленность реакции лишь на несколько процентов снижает предельную плотность тока $i_{пр}$ от теоретического значения предельной плотности тока диффузии i_d , то перенапряжение реакции повысит концентрационное перенапряжение $\eta_c = \eta_p + \eta_d$ только на несколько процентов, так что $\eta_p \ll \eta_d$. Поэтому для того чтобы решить, в какой мере наряду с перенапряжением диффузии проявляется перенапряжение реакции, необходимо исследовать, сколь сильно наблюдающаяся предельная плотность тока $i_{пр}$, зависящая от интенсивности перемешивания электролита, снижена замедленностью реакции по сравнению с теоретической предельной плотностью тока диффузии i_d . Это хорошо можно проверить методом Фильштиха и Яна³ с помощью вращающегося дискового электрода, основываясь на наблюдениях Фрумкина и Айказяна⁴ (см. § 78в, а также § 140).

Если суммарная реакция и химические равновесия в электролитах известны, то, согласно § 58, можно указать зависимость предельной плотности тока одной диффузии i_d от концентраций c_j веществ S_j , входящих в суммарную электродную реакцию, даже если абсолютное значение i_d из-за неопределенности δ и D_j точно вычислить нельзя. Если бы только относительное отклонение $(i_d - i_{пр})/i_d$ при различных концентрациях c_j всех веществ S_j оставалось постоянным, то для $i_{пр}$ получилась бы такая же зависимость от концентрации, как и для i_d . В этом случае отклонение $i_d - i_{пр}$, а значит и замедленность реакции невозможно было бы определить*. Вообще

$$\frac{i_d - i_{пр}}{i_d} = f(c_j) \neq \text{const} \quad (3.5)$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial \lg i_{пр}}{\partial \lg c_k} = \frac{\partial \lg i_d}{\partial \lg c_k} + \frac{\partial \lg [1 - f(c_j)]}{\partial \lg c_k} \quad (3.6)$$

Зависимость $i_{пр}$ от концентрации отклоняется от функции $\partial \lg i_d / \partial \lg c_k$, которую следовало бы ожидать при наличии только перенапряжения диффузии, если $f(c_j) = \text{const}$ и является не слишком малой величиной.

* Только когда имеет место мономолекулярное превращение второго вещества по уравнению первого порядка при пропорциональности предельной плотности тока диффузии концентрации одного из этих веществ ($i_d - i_{пр})/i_d$ может оставаться постоянным и давать повод к неправильным заключениям.

Выполнение теоретической зависимости предельной плотности тока, зависящей от интенсивности перемешивания электролита, от всех концентраций c_j означает, что перенапряжение реакции отсутствует совершенно. При этом важно, чтобы это наблюдение было сделано как для анодного, так и для катодного предельных токов.

Наличие замедленной реакции особенно отчетливо и с более высокой чувствительностью выявляется по отклонению предельной плотности тока $i_{пр}$ от пропорциональности величины \sqrt{m} для вращающегося дискового электрода (m — число оборотов в сек) [см. ур. (2. 499)].

§ 95. Наложение процессов диффузии и реакции, когда перенапряжение диффузии мало по сравнению с перенапряжением реакции

Наличие перенапряжения диффузии помимо перенапряжения реакции установить гораздо легче, чем обратное (см. § 94). Перенапряжение диффузии всегда зависит от толщины диффузионного слоя (см. § 60). Вследствие этого доля перенапряжения диффузии зависит от интенсивности перемешивания электролита (числа оборотов m), увеличиваясь при ослаблении перемешивания. Рассмотренные в § 93 кратковременные нерегулярные колебания потенциала или плотности тока при турбулентном режиме размешивания также характеризуют долю перенапряжения диффузии.

Поэтому, если, несмотря на возникновение предельного тока, никакой зависимости от перемешивания и никаких колебаний потенциала или плотности тока нет, то перенапряжение диффузии отсутствует.

Для теоретической оценки перенапряжения реакции важно знать *вид замедленной химической реакции*. Для гомогенной замедленной реакции справедливы иные закономерности, нежели для гетерогенной. Так как скорость гомогенной реакции не зависит от свойств и состояния поверхности электрода *, то и перенапряжение гомогенной реакции не должно зависеть от этих факторов. *Перенапряжение гомогенной реакции может быть свойством только электролита.*

Напротив, гетерогенная химическая реакция протекает на поверхности электрода. Поэтому скорость реакции, а с ней и перенапряжение гетерогенной реакции, сильно зависят от состояния электрода, и для определения вида перенапряжения реакции,

* Если изменяется фактор шероховатости σ , равный отношению истинной поверхности электрода к геометрической поверхности, то изменится предельная плотность тока и гомогенной реакции, которая поэтому все же будет зависеть от поверхности.

по Феттеру², нужно рассматривать зависимость от состояния электрода. *Отсутствие зависимости указывает на перенапряжение гомогенной, а наличие сильной зависимости — на перенапряжение гетерогенной реакции.* Эта зависимость выражается, например, в плохой воспроизводимости результатов измерения, как в случае любой гетерогенной реакции. Этот критерий справедлив для всех способов измерения перенапряжения.

§ 96. Признаки перенапряжения перехода

Выше было показано, как можно обнаружить перенапряжение реакции или диффузии или обоих видов перенапряжения. Помимо этих перенапряжений, которые становятся заметными по возникновению предельных плотностей тока, существует еще доля перенапряжения перехода * $\eta_{\text{п}}$. Так как перенапряжение перехода не оказывает никакого влияния на предельную плотность тока, то его величина не может быть определена из поведения этой плотности тока.

Как следует из § 55—74, перенапряжение диффузии и реакции можно оценить из поведения и величин предельных плотностей тока, если известны суммарная электродная реакция и химические равновесия в электролитах. Перенапряжение перехода $\eta_{\text{п}}$ — это остаток экспериментально определенного общего перенапряжения после вычитания концентрационного перенапряжения $\eta_{\text{с}} = \eta_{\text{д}} + \eta_{\text{р}}$. Часто достаточна приближенная оценка, из которой, например, вытекает, что концентрационное перенапряжение в рассматриваемом интервале тока должно быть значительно меньше наблюдающегося перенапряжения и поэтому едва сказывается на общем перенапряжении. Тогда имеется практически только перенапряжение перехода $\eta_{\text{п}}$.

В условиях, когда концентрационное перенапряжение еще мало, перенапряжение перехода определяется по его линейной зависимости от $\lg|i|$ с коэффициентом перехода α . Если имеется возможность протекания одновременно нескольких реакций перехода, то, согласно Феттеру⁵, для перенапряжения перехода может оказаться справедливой более сложная закономерность.

§ 97. Признаки перенапряжения кристаллизации

На электродах металл/ионы металла, наряду с тремя видами перенапряжения, разобранными в § 94—96, возникает еще перенапряжение кристаллизации. Поэтому сказанное выше безого-

* Кроме того, на электродах металл/ионы металла может быть еще доля перенапряжения кристаллизации $\eta_{\text{к}}$ (см. § 97).

ворочно справедливо только для окислительно-восстановительных электродов.

Идентификация перенапряжения кристаллизации при постоянно-токовых измерениях едва ли возможна. Однако постоянно-токовые измерения с электродами металл/ионы металла вообще мало интересны, поскольку из-за сильного изменения поверхности электрода во время длительных измерений результаты едва ли можно рассмотреть теоретически. Так как до сих пор при процессах кристаллизации предельная плотность тока еще не наблюдалась, то рассуждения о перенапряжении диффузии и реакции, приведенные в § 94 и 95, приложимы и к электродам металл/ионы металла с тем отличием, что наряду с этими перенапряжениями может существовать еще перенапряжение кристаллизации η_k , которое на величину $\eta_d + \eta_p$ не влияет.

Остаток после вычитания суммы найденных перенапряжений диффузии и реакции из измеренного общего перенапряжения $\eta - (\eta_d + \eta_p) = \eta_p + \eta_k$, согласно § 96, равен сумме перенапряжений перехода и кристаллизации, точное расчленение которой при постоянно-токовых измерениях почти невозможно из-за непрерывного изменения поверхности электрода.

Правда, наличие тафелевской зависимости указывает на то, что наряду с перенапряжением перехода η_p может иметься лишь незначительная доля перенапряжения кристаллизации η_k .

§ 98. Признаки омической поляризации

Омическую поляризацию, которая возникает при прохождении электролитического тока в пределах диффузионного слоя у поверхности электрода, согласно § 87, можно определить, если известно перенапряжение диффузии. Разность наблюдающегося общего перенапряжения и омической поляризации является долей перенапряжения реакции перехода.

Омическая поляризация, которая возникает из-за плохой проводимости слоев, часто проявляется той долей поляризации, которая пропорциональна плотности тока. Так как перенапряжение часто следует логарифмической зависимости от плотности тока, то омическая поляризация на слоях становится заметной преимущественно при высоких плотностях тока. Омическую поляризацию можно распознать однозначно по кажущемуся смещению равновесных потенциалов других электродных процессов на том же электроде при установлении смешанного потенциала. На рис. 132 схематически представлены поляризационные кривые. Кривая *I* представляет собой кривую плотности тока — перенапряжение электродного процесса *I* с равновесным потенциалом ε_1 для чистого перенапряжения без учета омической

поляризации. Для электродного процесса 2 с равновесным потенциалом ε_2 имеется другая поляризационная кривая 2. Сложением плотностей тока получена кривая 4 все еще без учета омической поляризации $\eta_{\text{ом}}$, которая представлена кривой 3.

Учет омической поляризации сложением потенциалов, так как нужно принять, что омическое падение потенциала в электролите или слое и падение потенциала в двойном слое включены последовательно, приводит к кривой 5. Плотность тока i на кривых 4 и 5 отвечает одному и тому же электрохимическому процессу. Поэтому при наблюдаемом потенциале ε_1 с учетом $\eta_{\text{ом}}$ электродный процесс 1, а при ε_2 — процесс 2 находятся в равновесии. Следовательно, при измерении возникает кажущееся отклонение $\Delta\varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_2$ экспериментально наблюдаемых равновесных потенциалов в точности на величину омической поляризации $\eta_{\text{ом}}$, как это и видно из рис. 132.

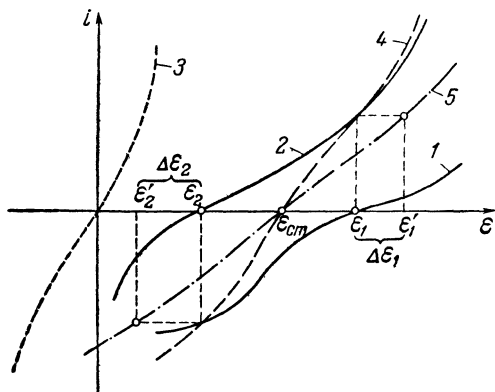


Рис. 132. Кажущееся смещение $\Delta\varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_2$ равновесных потенциалов и влияние омической поляризации $\eta_{\text{ом}}$ на экспериментальные равновесные потенциалы ε_1 и ε_2 двух электродных процессов (1 и 2) при возникновении смешанного потенциала:

1 — кривая плотность тока — перенапряжение первого электродного процесса с равновесным потенциалом ε_1 и поляризацией η_1 ; 2 — то же для второго электродного процесса с ε_2 и η_2 ; 3 — омическая поляризация $\eta_{\text{ом}}$; 4 — наложение η_1 и η_2 , $\eta_{1,2} = \eta(i_1 + i_2)$; 5 — наложение $\eta_{\text{ом}}$, $\eta_{1,2} + \eta_{\text{ом}}$.

Следовательно

$$\Delta\varepsilon_1 = \eta_{\text{ом}} [i_2(\varepsilon_1)]$$

$$\text{и } \Delta\varepsilon_2 = \eta_{\text{ом}} [i_1(\varepsilon_2)] \quad (3.7)$$

При исследовании отдельного электродного процесса, одновременно

с которым другие электродные процессы, являющиеся причиной установления мешающего смешанного потенциала, практически не протекают, во многих случаях также делается возможным другой электродный процесс, например выделение водорода или кислорода после превышения предельной плотности тока, благодаря более сильному изменению потенциала. Тогда определение кажущегося равновесного потенциала ε'_0 этого следующего процесса, согласно уравнению (3.7), дает возможность определить омическую поляризацию $\eta_{\text{ом}}$. Такой последующий электродный процесс для пробы можно вызвать также добавкой подходящего вещества в электролит.

Доля омической поляризации, которая ведет к омическому падению напряжения $\Delta\eta_{\text{ом}}$ (см. § 87) между электродом и капилляром Лuggина — Габера, устанавливается чрезвычайно быстро*.

Поэтому, согласно Фальку и Ланге⁶, Шульдинеру⁷, Пионтелли с сотрудниками⁸, Лоренцу⁹, Фишеру с сотрудниками¹⁰ и Геришеру¹¹, $\Delta\eta_{\text{ом}}$ можно определить из зависимости потенциала от времени при включении постоянного тока. Через очень

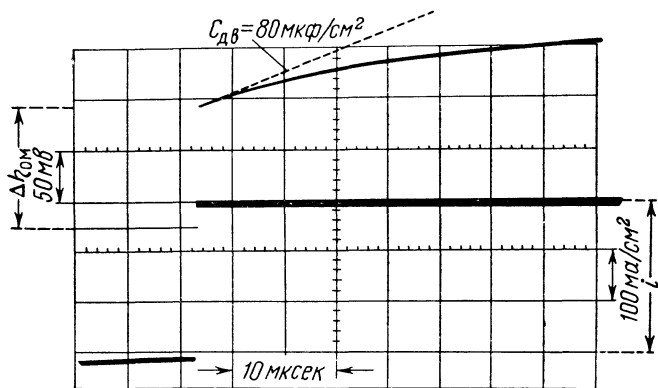


Рис. 133. Определение омического падения потенциала между электродом (шероховатый Ni) и капилляром Лuggина — Габера из скачка потенциала при включении поляризующего тока (в 1 н. H_2SO_4 , анодно, поверхность электрода = $0,5 \text{ см}^2$, емкость двойного слоя $C_{\text{дв}}$ вычислена из начального наклона) по Арнольду и Феттеру¹².

короткое время потенциал подскакивает на величину $\Delta\epsilon = \Delta\eta_{\text{ом}}$, что можно видеть на осциллографической фотографии Арнольда и Феттера¹² рис. 133. Омическое падение потенциала в покрывающем слое также может устанавливаться быстро при включении постоянного тока.

Берзинс и Делахей¹³ предложили мостовую схему с осциллографом в качестве нуль-инструмента для определения или компенсации омического падения потенциала. Подбором соответствующих сопротивлений ($R_{\text{ом}}/R_3 = R_1/R_2$) омическое падение напряжения при включении тока на осциллографически наблюдаемой

* Константа времени τ установления омического падения напряжения, согласно Фальку и Ланге⁶, определяется отношением диэлектрической проницаемости к удельной электропроводности, т. е. $\tau = \epsilon K / (4\pi \cdot 10^{11}) \kappa$ (где ϵ — диэлектрическая проницаемость).

кривой потенциал — время становится незаметным. Следовательно, $R_{ом}$ в точности скомпенсировано. Из необходимых для компенсации сопротивлений можно экспериментально определить $R_{ом}$:

$$R_{ом} = R_3 \cdot R_1 / R_2$$

В момент включения тока электропроводность электролита еще не изменена, так как еще не возникли изменения концентраций у поверхности электрода (см. § 87). Поэтому скачок потенциала $\eta_{ом}$ включает только омическое падение потенциала в объеме электролита при $\kappa = \text{const}$, соответственно § 89, и, возможно, имеющееся падение потенциала в покрывающем слое. При выключении тока наблюдается скачок потенциала $\Delta \varepsilon = \eta_{ом} - \varepsilon_d$, который, помимо падения потенциала в слое, содержит величину $\Delta \eta_{ом}$, причем замеряется также влияние изменения концентрации (см. § 87). При этом жидкостный диффузионный потенциал ε_d в диффузионном слое не включается из-за гораздо более длительного затухания перенапряжения диффузии (см. § 63). Однако, зная перенапряжение диффузии, эту долю можно приближенно вычислить.

Коммутаторный метод Хиклинга¹⁴ основан на том же принципе. Здесь потенциал измеряется во время очень кратковременного прерывания тока, причем омическая поляризация более не замеряется, а перенапряжение еще заметным образом не изменяется.

Методом вариации расстояния, который предложен Ланге¹⁵, также можно определить только долю $\eta_{ом}$, которая возникает в электролите с постоянной удельной электропроводностью в отсутствие покрывающего слоя.

Этим методом измеряется значение потенциала $\varepsilon + \eta_{ом}$ на различном удалении ξ от поверхности электрода, которое затем экстраполируется на $\xi \rightarrow 0$. Для плоского электрода экстраполировать можно в известных пределах линейно, а для цилиндрического (проволочного) электрода, по Брайтеру и Гуггенбергеру¹⁶, величину $\varepsilon + \eta_{ом}$ можно экстраполировать на $\xi \rightarrow 0$ как функцию $\lg [(r + \xi)/r]$ [см. ур. (2. 615)]. Сопротивление слоя осадка не включается.

По Брайтеру и Гуггенбергеру¹⁶, методы вариации расстояния и измерения скачка потенциала можно скомбинировать и применить для расчленения омического падения потенциала на долю, приходящуюся на слой осадка, и долю, приходящуюся на электролит. Этот метод с вариацией расстояния при переменноточковом измерении применили Ремик и Маккормик¹⁷.

Б. ИЗМЕРЕНИЯ С ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

§ 99. Зависимость фарадеевского импеданса от частоты как критерий вида перенапряжения

При прохождении переменного тока перенапряжение различно для разных замедленных стадий. Прежде всего различна зависимость поляризационного импеданса $Z_{\text{пол}} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i=0}$ от частоты для перенапряжений перехода, диффузии, реакции и кристаллизации. Поляризационный импеданс, который может быть измерен только при очень малой амплитуде перенапряжения в несколько мв в области линейности поляризационной кривой при равновесном потенциале, как это уже было разобрано в § 54, 62, 72, 77 и 81, содержит омическую $R_{\text{пол}}$ и емкостную $1/\omega C_{\text{пол}}$ компоненты. После расчетного устранения емкости двойного слоя $C_{\text{дв}}$ и омического сопротивления $R_{\text{ом}}$, согласно § 81, остается фарадеевский импеданс Z_{Φ} с омической (R_{Φ}) и емкостной ($1/\omega C_{\Phi}$) компонентами. Из зависимости этих величин от частоты, данной Гершером¹⁸, можно определить вид перенапряжения при протекании переменного тока.

Вначале необходимо рассмотреть разделение различных видов импеданса для наиболее общего случая, охватывающего всю область частот $0 < \omega < \infty$. Экспериментально устанавливаются пределы, которые ограничивают возможности разделения Z_{Φ} на $R_{\text{п}}$, $Z_{\text{д}}$, $Z_{\text{р}}$ и $Z_{\text{к}}$.

По зависимости при достаточно низких частотах, следовательно, при больших значениях $1/\sqrt{\omega}$, можно определить импеданс диффузии $Z_{\text{д}}$ (см. рис. 115 или 120 или 121). Здесь

$$R_{\text{д}} = \frac{1}{\omega C_{\text{д}}} = \frac{1}{\omega C_{\Phi}} = R_{\Phi} - (R_{\text{п}} + R_{\text{р, ст}} + R_{\text{к, ст}}) \quad (3.8)$$

Емкость диффузии $C_{\text{д}}$ можно представить как линейную зависимость $1/\omega C_{\text{д}} = 1/\omega C_{\Phi}$ от $1/\sqrt{\omega}$. Прямая проходит через нулевую точку $1/\sqrt{\omega}$. Омическая компонента R_{Φ} выражается параллельной прямой, отстоящей на расстоянии $R_{\text{п}} + R_{\text{р, ст}} + R_{\text{к, ст}}$. Из наклона обеих прямых получается импеданс диффузии $Z_{\text{д}}$. В этой области частот C_{Φ} совпадает с емкостью диффузии.

При достаточно высоких частотах омическая компонента R_{Φ} переходит в сопротивление перехода

$$R_{\text{п}} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} R_{\Phi} \quad (3.9)$$

Сопrotивление перехода может быть таким образом определено. Одновременно исчезает емкостная компонента

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{1}{\omega C_{\Phi}} = 0 \quad (3.10)$$

Из разности суммы $R_{\Pi} + R_{p,ст} + R_{k,ст}$, определенной при низких частотах, и предельного значения R_{Π} при больших частотах получается сумма стационарных сопротивлений реакции и кристаллизации $R_{p,ст} + R_{k,ст}$.

При наличии одной замедленной реакции или кристаллизации кривая зависимости емкостной компоненты $1/(\omega C_{\Phi})$ от $1/\sqrt{\omega}$ состоит из линейного хода $1/(\omega C_{\Pi})$, на который накладывается колоколообразная кривая емкостной компоненты импеданса реакции $1/(\omega, C_p)$ или импеданса кристаллизации $1/(\omega C_k)$ с максимумом (см. рис. 93 или 95, а также 152 или 153). Если замедлены и реакция и кристаллизация, то суммарное значение емкостной компоненты составляется из двух таких функций. При этом кривая емкостной компоненты импеданса кристаллизации имеет форму, характерную для замедленной гетерогенной реакции. Максимум $1/(\omega C)$ для замедленной гетерогенной реакции (кристаллизации) лежит при частоте $\omega = k$, а для гомогенной реакции при $\omega = k\sqrt{3}$. Поэтому наложение замедленных гомогенной реакции и кристаллизации можно распознать по двум отдельным максимумам при ω_p и ω_k . В этом случае разделение обеих компонент сравнительно просто. При не столь сильном различии ω_p и ω_k максимумы сливаются. В принципе и в этом случае возможно разделение на основе хода зависимости $1/(\omega C_p) + 1/(\omega C_k)$ от $1/\sqrt{\omega}$. Снижение омических компонент перенапряжения реакции и кристаллизации происходит в интервале частот, на который приходится максимум $1/(\omega C)$ (ср. приведенные выше рисунки).

Для практического осуществления этого возможного теоретически разделения важно положение максимума емкостной компоненты Z_p или Z_k .

Измерение фарадеевского импеданса Z_{Φ} возможно в интервале примерно от 10 гц до 100 кгц. Верхний предел зависит от влияния емкости двойного слоя $C_{дв}$ и сопротивления электролита $R_{ом}$. Если максимум емкостной компоненты Z_p или Z_k лежит при $\omega \ll 10$ гц или при $\omega \gg 100$ кгц, то он экспериментально неизмерим. В обоих случаях в качестве емкостной компоненты выступает импеданс диффузии $1/\omega C_{\Phi} = 1/\omega C_{д} = R_{д}$ с линейной зависимостью от $1/\sqrt{\omega}$.

При замедленной реакции (кристаллизации) с $\omega_{\text{макс}} \ll 10 \text{ гц}^*$ омическая компонента имеет значение

$$R_{\Phi} = R_{\text{д}} + R_{\text{п}} = \frac{1}{\omega C_{\text{д}}} + R_{\text{п}} \quad (3.11)$$

Здесь имеет место случай, представленный на рис. 115. Экстраполяция на высокие частоты, т. е. разность $R_{\Phi} - 1/\omega C_{\text{д}} = R_{\text{п}}$, и есть сопротивление перехода. При очень быстрой реакции (кристаллизации) с $\omega_{\text{макс}} \gg 100 \text{ кгц}$ омическая компонента, согласно уравнению (3. 8), имеет величину

$$R_{\Phi} = \frac{1}{\omega C_{\text{д}}} + R_{\text{п}} + R_{\text{р, ст}} + R_{\text{к, ст}} \quad (3.12)$$

Линейная экстраполяция R_{Φ} , $1/\sqrt{\omega}$ на $1/\sqrt{\omega} = 0$ приводит к сумме сопротивлений перехода, реакции и кристаллизации для стационарных условий. Разделение невозможно, так как анализ не может быть проведен выше примерно 100 кгц. Процессы слишком быстры для исследования переменноточковыми методами.

При известных условиях становится особенно трудно узнать вообще, имеется ли помимо сопротивления перехода $R_{\text{п}}$ еще существенная часть $R_{\text{р, ст}}$ или $R_{\text{к, ст}}$. Согласно уравнению (2. 281) или (2. 282). $R_{\text{р, ст}}$ связана с предельной плотностью тока реакции $i_{\text{р}}$. Возникновение постояннотоковой предельной плотности тока реакции $i_{\text{р}}$ делает возможным разделение при предположении, что порядок реакции p . Если же наблюдается только предельная плотность тока диффузии, то $i_{\text{р}} \gg i_{\text{д}}$, так что, согласно уравнению (2. 281) или (2. 282), подстановка вместо $i_{\text{р}}$ значения предельного тока $i_{\text{д}}$ дает максимальное значение для сопротивления гомогенной реакции

$$R_{\text{р, ст}} \ll \frac{\nu RT}{nF} \cdot \sqrt{\frac{2}{p+1}} \cdot \frac{1}{|i_{\text{д}}|} \quad (3.13)$$

гетерогенной реакции

$$R_{\text{р, ст}} \ll \frac{\nu RT}{nF} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{|i_{\text{д}}|} \quad (3.14)$$

Следовательно, точное разделение обеих величин $R_{\text{п}}$ и $R_{\text{р, ст}}$ с помощью зависимости от частоты не выполнимо вообще. Выделение сопротивления кристаллизации $R_{\text{к, ст}}$ ($\omega_{\text{макс}} \gg 100 \text{ кг}$) еще более затруднительно, так как предельная плотность тока кристаллизации еще не наблюдалась, и определить сопротивление кристаллизации через плотность тока невозможно.

* Это условие выполняется также тогда, когда химической реакции или процесса кристаллизации нет.

Положение максимума $\omega_{\text{макс}} > 200 \text{ кгц}$ соответствует величине константы скорости реакции $k = v_0 p / c > 10^6 \text{ сек}^{-1}$ как константы скорости реакции квазипервого порядка.

§ 100. Зависимость фарадеевского импеданса от частоты на неоднородной поверхности

Чтобы при разделении переменноточкового сопротивления по § 99 не получить ложных заключений, необходимо указать еще на влияние неоднородности поверхности электрода (см. Феттер¹⁹). При неоднородности поверхности плотность тока обмена i_0 или константа скорости k замедленной гетерогенной суммарной реакции или процесса кристаллизации будет иметь на поверхности различные локальные значения. Вследствие этой неоднородности

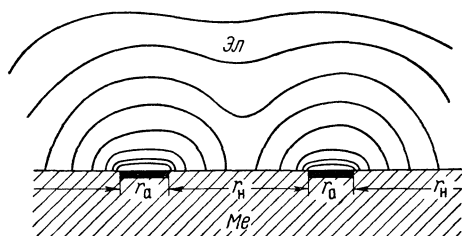


Рис. 134. Эквипотенциальные поверхности при диффузии перед неоднородным электродом (кривые не вычислены).

при исследовании замедленности перехода или гетерогенной реакции необходимо было бы оперировать с усредненным по поверхности значением i_0 или k . Форма поляризационных кривых и зависимость сопротивления перехода или гетерогенной реакции от частоты не должны были бы изменяться. Напротив, неоднородность поверхности электрода существенно влияет на перенапряжение диффузии и гомогенной реакции. Поэтому, следуя Феттеру¹⁹, необходимо обсудить это влияние на гипотетическом примере. Следует предположить, что на определенном активном участке поверхности средней протяженности r_a имеется постоянная плотность тока обмена i_0 , а на остальной неактивной поверхности средней величины r_n плотность тока обмена $i_0 = 0$. Это значит, что электродная реакция протекает только на активных участках поверхности. Однако реагирующие там вещества поставляются или выводятся путем диффузии из всего электролита, находящегося у поверхности электрода. Вследствие этого поверхности электролита с равными концентрациями у поверхности электрода в пределах нернстовского диффузионного слоя не будут плоскими и параллельными поверхности электрода, как в случае простого однородного электрода. Скорее образуются эквипотенциальные поверхности вида, схематически показанного на рис. 134. Законы диффузии поэтому становятся гораздо более сложными.

Качественно поведение электрода можно описать следующим образом. Затухание распространяющейся в электролите концентрационной волны, согласно уравнению (2.170а), достигает значения $\xi_0 = \sqrt{2D/\omega}$. Эта глубина проникновения ξ_0 с ростом частоты ω уменьшается, и абсциссу $1/\sqrt{\omega}$ на рис. 120 и 121 можно рассматривать как меру этой глубины проникновения. Поэтому при очень высоких частотах, при которых $\xi_0 \ll r_a$, фарадеевский импеданс ведет себя так же, как в однородном состоянии электрода (см. рис. 120 и 121), с тем лишь отличием, что сопротивления, приходящиеся на геометрическую поверхность, больше на обратную долю активной поверхности. При очень низких частотах, при которых глубина проникновения $\xi_0 \gg r_n$, нарушением из-за неоднородности слоя, прилегающего к поверхности электрода, можно пренебречь, так что в этом предельном случае приблизительно выполняются закономерности гомогенной поверхности без коэффициента увеличения величины сопротивления.

Зависимость сопротивления диффузии от частоты схематически представлена на рис. 135. Сопротивление гомогенной реакции изменяется аналогично. Однако на сопротивление перехода гетерогенной реакции неоднородность поверхности электрода, как уже отмечалось, не влияет.

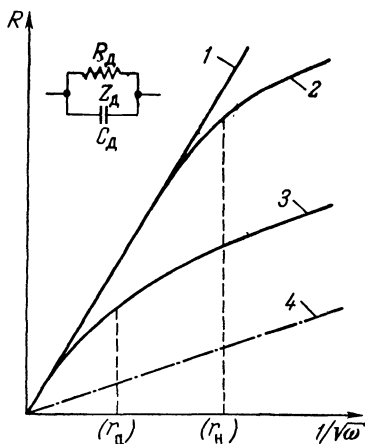


Рис. 135. Схема поведения сопротивления диффузии в переменном токе при поверхности непостоянной плотности тока обмена в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$, по Феттеру¹⁹:

1 — при $\kappa < 1$ ($\approx 0,2$); 2 — для $1/\omega C_d$; 3 — для R_d ; 4 — для R_d , $1/\omega C_d$ при $\kappa = 1$ (однородная поверхность).

В. ИЗМЕРЕНИЯ С ЗАМЫКАНИЕМ ЦЕПИ

§ 101. Гальваностатическое включение

а) Определение перенапряжения перехода

Для определения механизма электрохимической реакции чрезвычайно важны также измерения зависимостей потенциала или плотности тока от времени после включения постоянной плотности

тока или постоянного потенциала. Вначале необходимо рассмотреть гальваностатические методы измерения.

Экспериментальная установка для гальваностатических измерений довольно проста. Моментально включаемый ток, несмотря на изменение во времени перенапряжения, а значит и напряжения на электролитической измерительной ячейке, должен оставаться постоянным. Источника постоянного тока с напряжением ε_B , во много раз превышающим напряжение ячейки $\varepsilon_{Я}$ и ожидаемое изменение потенциала $\Delta\varepsilon$, в большинстве случаев достаточно для гальваностатической установки. Перед измерительной ячейкой нужно включить подходящее высокоомное сопротивление R , как это показано на рис. 136. По закону Ома плотность

$$i = \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{Я}}{R} \quad (3.15)$$

Относительное изменение плотности тока $\Delta i/i$ получим из уравнения (3.15) с $\partial i/\partial \varepsilon_{Я} = -1/R$

$$\frac{\Delta i}{i} \approx \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_B - \varepsilon_{Я}} \quad (3.16)$$

Величина $\Delta i/i$ тем меньше, чем больше ε_B .

Рис. 136. Простая схема для почти гальваностатических измерений.

В § 82 теоретически рассмотрена зависимость потенциала (перенапряжения) от времени при наличии одновременно перенапряжений перехода и диффузии. Целью эксперимента и его обсуждения является определение величин i_0 , α или D , имеющих большое значение для перенапряжения перехода или диффузии. Так как из перенапряжения диффузии кинетика реакции не может быть определена, то измерение перенапряжения перехода и его основных параметров i_0 и α является первоочередной задачей. Чтобы эти величины можно было определить, необходимо элиминировать влияние диффузии. Кроме того, предварительно нужно исследовать, не оказывает ли влияние на общее перенапряжение еще замедленная химическая реакция.

Из уравнения (2.533) следует, что начальное значение перенапряжения $\eta(0)$ является перенапряжением только перехода. Следовательно, для определения кинетики реакции необходимо измерить начальное перенапряжение $\eta(0)$, которое из-за замедления подъема, вследствие влияния емкости двойного слоя (см. рис. 123), в принципе можно определить только экстраполяцией на время $t = 0$. Эта экстраполяция возможна, если переходное время τ_j [см. ур. (2.183)] не слишком мало. Константа времени

$\tau_{\text{емк}}$ емкости двойного слоя $C_{\text{дв}}$ при плотности тока i и перенапряжении η по порядку величины равна

$$\tau_{\text{емк}} = \frac{\eta C_{\text{дв}}}{i} \quad (3.17)$$

Для успешной экстраполяции необходимо, чтобы $\tau_{\text{емк}} \ll \tau_j$.

На рис. 137 приведены кривые потенциал — время, осциллографически измеренные Герिशером²⁰ на электроде из амальгамы Zn, которые удовлетворяют условию $\tau_{\text{емк}} \ll \tau_j$. Здесь экстраполяция на $t = 0$ выполняется хорошо. При этом при известных условиях можно исправить потенциал еще и на омическое падение потенциала между капилляром Луггина и поверхностью электрода.

Берзинс и Делахей¹³ разработали метод теоретической обработки всей кривой потенциал — время при гальваностатическом включении тока. Этот метод позволяет из отдельного измерения определить плотность тока обмена i_0 и коэффициент перехода α . Правда, предполагается, что известны времена перехода τ_j для всех веществ S_j суммарной электродной реакции. И здесь влияние заряжения двойного слоя устраняется только путем экстраполяции.

Метод Берзинса и Делахея¹³ предполагает наличие только перенапряжения перехода и диффузии. Он основан на уравнении (2. 531), которое Берзинсом и Делахеем было использовано только для веществ S_0 и S_B . Знак уравнения зависит от знака величины $i\tau_j$. Уравнение (2. 531) можно привести к виду

$$\ln \frac{\prod (1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}})^{z_B, j} - \prod (1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_j}})^{z_0, j} \cdot e^{-\frac{zF}{RT} \eta}}{i} = -\frac{\alpha zF}{RT} \eta - \ln i_0 = L(t) \quad (3.18)$$

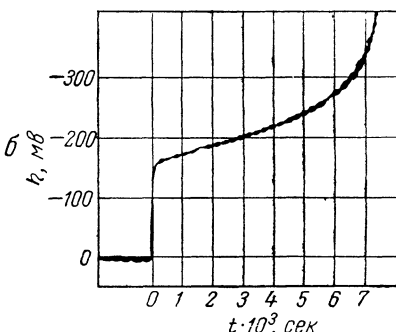
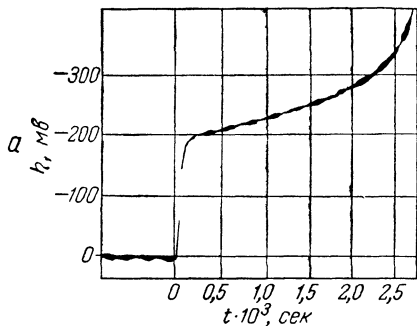


Рис. 137. Осциллограмма (по Герिशеру²⁰) изменения потенциала во времени при гальваностатическом включении на электроде амальгама Zn (1 мол. %)/Zn²⁺ · аq (0,02 M), 1 M NaClO₄, при 0° C:

$a - i = 245 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$; $b - i = 100 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$.

График зависимости логарифмического выражения $L(t)$ от перенапряжения $\eta(t)$ представляет собой прямую линию, из наклона которой можно определить коэффициент перехода α . Экстраполяцией на $\eta = 0$ получается плотность тока обмена i_0 . Этот метод имеет тот недостаток, что необходимые для определения кинетики порядки электрохимических реакций $z_{в, j}$ и $z_{о, j}$ и валентность перехода должны быть известны и для вычисления $L(t)$. Переходные времена τ_j всех веществ S_j суммарной электрод-

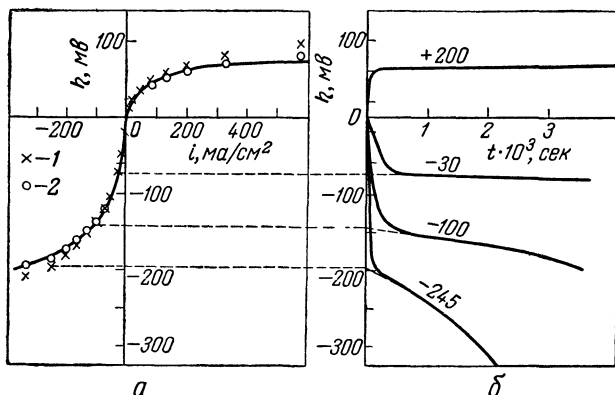


Рис. 138. Начальная кривая плотность тока — перенапряжение (а), рассчитанная [по ур. (2. 41)] при $i_0 = 5,4 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$, $\alpha = 0,75$ и $z = 2$, и кривая перенапряжение — время (б) (по Гершперу²⁰):

1 — экстраполированные точки для $t = 0$; 2 — точки, исправленные на омическое падение напряжения на капилляре Луггина ($R_{\text{ом}} = 0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$).

ной реакции, необходимые для вычисления $L(t)$, в общем случае экспериментально измеримы для определенных концентраций \bar{c}_j . Как и предельные плотности тока диффузии $i_{д, j}$ (см. § 58), переходные времена могут быть пересчитаны на любую концентрацию \bar{c}_j по уравнению (2. 183), если их измерение возможно только при другой концентрации.

При высоких перенапряжениях $|\eta| \gg RT/(zF)$ уравнение (3. 18) упрощается, благодаря тому, что один аддитивный член в числителе логарифмического выражения отпадает²¹. В результате уравнение (3. 18) переходит в вариант уравнения (2. 534). По Делахею, Маттаксу и Берзинсу²¹ и Лоренцу⁹ в простых случаях можно строить графики η , $\lg(1 \pm \sqrt{t/\tau})$. При этом, в соответствии с уравнением (2. 534), получаются прямые линии. Экстраполяция этих прямых на $\lg(1 \pm \sqrt{t/\tau}) = 0$ приводит к чистому перенапряжению перехода.

Правда, проще всего осуществлять экстраполяцию на время $t = 0$ для низких перенапряжений $|\eta| \ll RT/(zF)$ и коротких времен $t \ll \tau_j$ по уравнению (2. 536). При этом график зависимости перенапряжения $\eta(t)$ от \sqrt{t} представляет собой прямую, экстраполяцией которой на $t = 0$ получается чистое перенапряжение перехода $\eta_{\text{п}} = [RT/(zF)] (i/i_0)$ (см. рис. 138). Для этого Берзинс и Делахей¹³ предложили прием, который учитывает также влияние заряжения двойного слоя.

б) Определение скорости химической реакции

По зависимости скорости отдельной химической реакции от различных параметров также можно судить о кинетике электродной реакции. Несмотря на то, что теории процессов при гальваностатическом включении из-за их математической сложности разработаны еще не так полно, как при измерениях с постоянным и переменным токами, все же закономерности для определенных видов реакций могут быть выявлены. При этом речь идет в особенности о реакциях первого или квазипервого порядка*.

Константа скорости k_j реакции образования вещества S может быть определена из зависимости переходного времени τ_p от плотности тока. Согласно Берзинсу и Делахею²², по уравнению (2. 539) или (2. 540) и рис. 124 $i\sqrt{\tau_p}$ является линейной функцией плотности тока i , если i не слишком велика. Из наклона этой прямой

$$\frac{d(i\sqrt{\tau_p})}{di} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2K\sqrt{k_j+k}} = -\frac{1}{2K} \sqrt{\frac{\pi}{1+1/K}} \cdot \frac{1}{\sqrt{k_j}} \quad (3. 19)$$

при константе равновесия

$$K = \frac{\bar{c}}{c_j} = \frac{k_j}{k} \quad (3. 20)$$

замедленной химической стадии



можно определить константу скорости k_j (образования вещества S).

Константа равновесия K также может быть определена непосредственно гальваностатическими измерениями.

* Скорость реакции образования вещества S квазипервого порядка может еще зависеть от концентрации вещества S_k в любой степени. Только концентрация c_k должна быть настолько большой, чтобы она в рассматриваемых условиях оставалась практически постоянной и могла входить в константу скорости k_j первого порядка как постоянная величина.

Согласно уравнению (2. 542)

$$\frac{1}{K} = \frac{\bar{c}_j}{\bar{c}} = \frac{\lim_{i \rightarrow 0} (i \sqrt{\tau_p})}{\lim_{i \rightarrow \infty} (i \sqrt{\tau_p})} - 1 \quad (3. 22)$$

где $\lim_{i \rightarrow 0} (i \sqrt{\tau_p}) = i \sqrt{\tau_d}$, т. е. значению переходного времени диффузии τ_d по уравнению (2. 183).

Независимость $i\sqrt{\tau}$ от i означает, что $d(i\sqrt{\tau})/di = 0$, следовательно, k_j слишком велико ($k_j \rightarrow \infty$). Это указывает на отсутствие замедленной реакции в доступной измерению области.

Однако можно также построить графики зависимости $\sqrt{\tau_p/\tau_d}$ от i и из наклона получившихся прямых определить константу скорости k_j . Этот метод экспериментально применялся Делажеем, Маттаксом и Берзинсом^{21, 23}.

Константа скорости k_j может быть константой квазипервого порядка, как это уже было сказано вначале. Значит

$$k_j = k_* \cdot \bar{c}_1^{p_1} \cdot \bar{c}_2^{p_2} \dots = k_* \cdot \prod \bar{c}_h^{p_h} \quad (3. 23)$$

с любыми порядками реакции p_h . Предполагается, что концентрации c_h веществ $S_{h \neq j}$ при уменьшении c_j остаются примерно постоянными. Это условие при $\bar{c}_h \gg \bar{c}_j$ в общем выполняется. Тогда концентрация c_j и константа скорости k_j квазипервого порядка по S_j определяют скорость реакции обмена $v_0 = k_j \bar{c}_j = k \bar{c}$. Поэтому из зависимости k_j от концентрации при известных условиях можно определить и порядок реакции $p_h \neq 1$ (или также и $p_h = 1$).

в) Определение перенапряжения кристаллизации

Так как свойства перенапряжения кристаллизации еще мало известны, то относительно определения η_k можно сделать лишь несколько замечаний.

Перенапряжение кристаллизации η_k в общем нужно определять по остатку перенапряжения * $\eta_k = \eta - (\eta_n + \eta_d)$, который получается после вычитания из измеренного перенапряжения η перенапряжений перехода η_n и диффузии η_d , если нет замедленных реакций. Величины η_n и η_d поддаются вычислению из начального перенапряжения (экстраполяция на $t = 0$) и переходного времени, согласно сказанному ранее при условии, что константа времени перенапряжения кристаллизации существенно больше

* Это разделение согласуется с определением, изложенным в § 79.

константы времени перенапряжения перехода (заряжения двойного слоя). Наличие замедленной реакции можно определить по предельной плотности тока.

Возникновение перенапряжения кристаллизации объясняется отклонением концентрации ад-атомов $c_{ад}$ от равновесной концентрации $\bar{c}_{ад}$. Вследствие этого величина емкости адсорбции (или кристаллизации) $C_{ад} = C_k$, согласно уравнению (4. 266), определяет скорость $d\eta_k/dt$ возникновения перенапряжения кристаллизации. Если $C_{ад} \gg C_{дв}$, то η_k нужно определять как остаточное перенапряжение.

Если плотность тока i настолько мала, что общее перенапряжение существенно не превышает $|\eta| \leq 5$ мв, то возможно разделение обеих частей $\eta_п$ и η_k по скорости подъема перенапряжения при гальваностатическом включении. Для перенапряжения перехода $d\eta_п/dt = i/C_{дв}$ и для перенапряжения кристаллизации $d\eta_k/dt = i/(C_{дв} + C_{ад})$. Если $C_{ад} \gg C_{дв}$, то разделение возможно благодаря появлению излома на кривой η, t . Следовательно, для определения перенапряжения кристаллизации на этой основе необходимо, чтобы концентрация ад-атомов была достаточно большой*.

§ 102. Потенциостатическое включение

При измерениях с потенциостатическим включением в момент $t = 0$ мгновенно включается постоянный потенциал электрода, не зависящий от тока. При этом потенциале устанавливается плотность тока, зависящая от времени $i(t)$ (см. § 83). Экспериментальное устройство довольно сложное. Чтобы поддерживать потенциал постоянным, необходимы специальные схемы регулирования. Применяющиеся для этого электронные приборы^{24, 25} по Хиклингу²⁴ называются «потенциостатами»**. На рис. 139 показана принципиальная схема потенциостата, правда, не электронного, в измерительном устройстве.

Исследуемый электрод 2 должен иметь постоянный потенциал ϵ относительно электрода сравнения 4, устанавливающийся при помощи потенциометра 5. Потенциостат 1 действует как источник поляризующего тока плотностью $i(t)$, который протекает через второй электрод 3. Электрод 3 может быть и поляризуемым. Потенциостат 1 представляет собой усилитель тока с настолько

* По уравнению (4. 266) $C_{ад}$ равна емкости двойного слоя, т. е. около $C_{дв} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$, если $\bar{c}_{ад}$ по порядку величины равна $5 \cdot 10^{-12}/z^2 \text{ моль} \times \text{см}^{-2} = 3 \cdot 10^{12}/z^2 \text{ атом} \cdot \text{см}^{-2}$ или $\theta_{ад} \approx 0,1\%$.

** Механические потенциостаты, работающие от мотора, слишком инерционны. См., например, Д е л а х е й П., Новые приборы и методы в электрохимии, Издательство, Москва, 1957, стр. 459.

высокоомным входом E , что протекающий через входной контур ток мал по сравнению с поляризующим током, и электрод сравнения 4 им не поляризуется. Протекающий ток плотностью $i(t)$

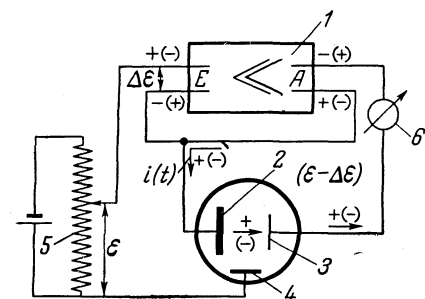


Рис. 139. Принципиальная схема включения потенциостата:

1 — схема потенциостата; 2 — исследуемый электрод; 3 — второй электрод; 4 — электрод сравнения; 5 — потенциометр; 6 — измеритель тока.

анодного тока, а в скобках — для катодного. Наиболее мощные потенциостаты обладают усилением около $1 \text{ а} \cdot \text{мс}^{-1}$. Как можно видеть из рис. 139, электронное устройство потенциостата должно быть еще таким, чтобы по одной клемме на входе и на выходе с противоположными полюсами имели один и тот же потенциал.

При известных условиях возможна также очень простая потенциостатическая схема без применения потенциостата, как это показано на рис. 140. Условием применения этой схемы должно быть наличие такого электрода сравнения (2), который поляризующим током плотностью $i(t)$ заметно не поляризуется. Этого можно добиться увеличением поверхности электрода. Кроме того, плотность тока на грузки потенциометра i_q должна быть гораздо больше $i(t)$, т. е. $i_q \gg i(t)$. Измерение тока затруднено, так как падение напряжения на измерителе тока 3 (амперметр, ламповый усилитель, осциллограф) является ошибкой напряжения. При применении потенциостата по схеме рис. 139 это затруднение отсутствует. Однако в полярографии применяется очень чувствительный зеркальный гальванометр, и схема, показанная на рис. 140, благодаря этому становится полезной.

зависит от входного напряжения $\Delta\epsilon(t)$, причем соотношение между этими величинами не является линейным. Это входное напряжение $\Delta\epsilon(t)$ представляет собой разность между потенциалом исследуемого электрода ϵ_1 и задаваемым потенциалом ϵ , т. е. неустранимую в работе потенциостата ошибку. Поэтому $\Delta\epsilon(t)$ должна быть как можно меньше. Это значит, что степень усиления (в $\text{ма} \cdot \text{мс}^{-1}$) потенциостата должна быть как можно большей. Полюса на входе и выходе на рис. 139 показаны для

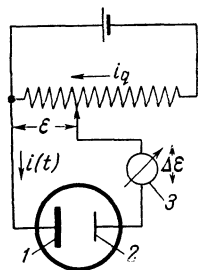


Рис. 140. Простая потенциостатическая схема:

1 — измерительный электрод; 2 — неполяризующийся электрод сравнения [$i(t) \ll i_q$]; 3 — измеритель тока (ошибка по напряжению).

Как и при измерениях с гальваностатическим включением (см. § 101), для определения кинетики электрохимических реакций при потенциостатическом включении также необходимо выявление перенапряжения перехода, так как из перенапряжения

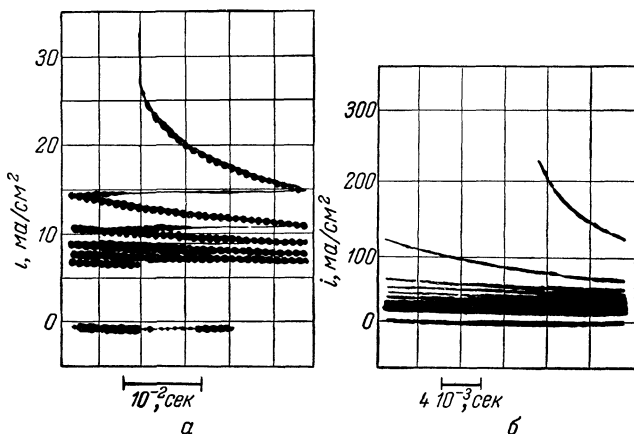


Рис. 141. Осциллограмма зависимости тока от времени при потенциостатическом включении на электроде амальгама Zn (1 мол. %) / Zn^{2+} · аq (0,02 M), $NaClO_4$ (1 M) при 0° C (по Герिशеру²⁰):

а — $\eta = -80$ мв; б — $\eta = -190$ мв.

диффузии, как уже подчеркивалось, невозможно сделать никаких заключений о механизме. Влияние замедленной химической реакции на зависимость тока от времени для кинетики существенно, но закономерности для такого случая очень сложны. Поэтому до сих пор теория разработана только для отсутствия замедленности перехода (см. § 73)*.

При потенциостатических измерениях в отсутствие замедленной химической реакции, согласно уравнению (2.553), при $t = 0$ (см. § 83) имеет место только перенапряжение перехода, так как концентрация изменяется только позднее. Поэтому необходимо определить начальную плотность тока $i(0)$, которая, как и начальное перенапряжение $\eta(0)$ (см. § 101), может быть получена экстраполяцией. На рис. 141 показаны полученные Герिशером²⁰ осциллограммы зависимости тока от времени при потенциостатическом

* В полярографии для определения скорости химической реакции используются предельные токи, обусловленные реакцией (см. § 74). На такие предельные токи замедленность перехода не влияет.

включении*. Так как, согласно Герिशеру и Фильштиху²⁶, плотность тока в соответствии с уравнением (2. 554) уменьшается линейно с \sqrt{t} , то для экстраполяции лучше всего строить графики зависимости плотности тока от \sqrt{t} , как это сделано на рис. 125. Линейная экстраполяция на $t = 0$ дает искомую начальную плотность тока $i(0)$.

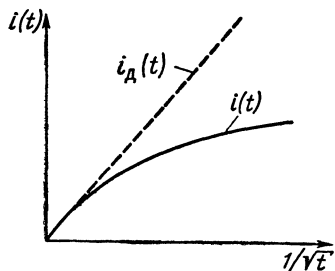


Рис. 142. Определение начальной плотности тока $i(0)$ при потенциостатическом включении (по Герिशеру и Фильштиху²⁶) при большой доле перенапряжения диффузии.

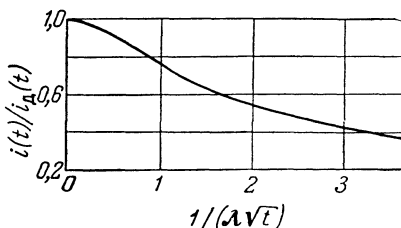


Рис. 143. Зависимость $i(t)/i_d(t)$ от $1/\lambda\sqrt{t}$ [по ур. (3. 24)] для определения начальной плотности тока $i(0)$ при потенциостатическом включении.

Если экстраполяцию необходимо распространить на большие времена, при которых преимущественно имеется уже перенапряжение диффузии, то, по Герिशеру и Фильштиху²⁶, нужно строить график зависимости плотности тока от $1/\sqrt{t}$, как на рис. 142, и касательную к линейной части провести через точку $1/\sqrt{t} = 0$ (штриховая линия на рис. 142). Значение тока $i_d(t)$ этой прямой есть плотность тока при исчезающе малом перенапряжении перехода, т. е. при перенапряжении только диффузии. Отношение $i(t)/i_d(t)$, согласно уравнениям (2. 555) и (2. 552)²⁷

$$\frac{i(t)}{i_d(t)} = \sqrt{\pi} \cdot (\lambda \sqrt{t}) \cdot e^{\lambda^2 t} \cdot \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \quad (3. 24)$$

На рис. 143 представлен график зависимости $i(t)/i_d(t)$ от $1/(\lambda\sqrt{t})$. Отношение $i(t)/i_d(t)$, которое может быть получено из графика (аналогичного предыдущему), должно соответствовать уравнению (3. 24) с определенным значением λ , если выполняется предположение, что замедлены только переход и диффузия**. Таким обра-

* Осциллограммы рис. 137 и 141 получены на одном и том же электроде, в одном и том же электролите.

** Более практичен для этой проверки и определения λ график зависимости $i(t)/i_d(t)$ от $\lg \lambda^2 t$ или $\lg t$.

зом находится значение λ , которое определяется уравнением (2. 552). Величина $1/\lambda$ определяет промежуток времени, спустя который совершается переход от преобладания перенапряжения перехода к преобладанию перенапряжения диффузии. Поэтому λ является мерой скорости установления влияния диффузии.

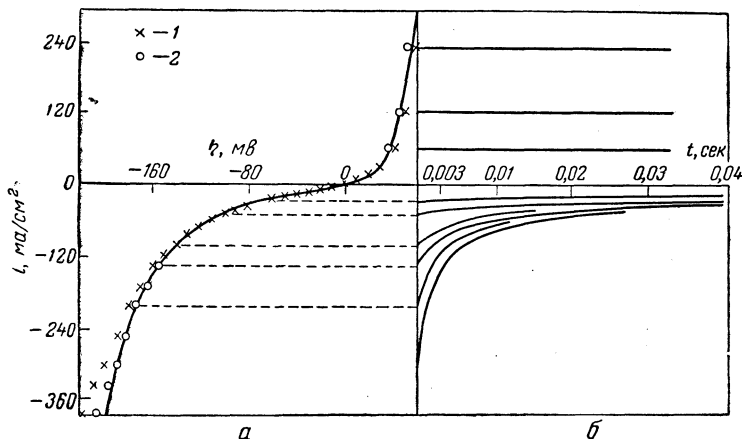


Рис. 144. Начальная поляризационная кривая (а), вычислена [по ур. (2. 41)] при $i_0 = 5,8 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$, $\alpha = 0,75$ и $z = 2$ и кривые плотности тока — время (б) (по Герिशеру²⁰):

1 — точки, экстраполированные на $t = 0$; 2 — точки, исправленные на омическое падение напряжения на капилляре Лuggина ($R_{\text{ом}} = 0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}^{-2}$).

Для времени $t = 1/\lambda^2$, т. е. $\lambda\sqrt{t} = 1$, согласно уравнению (2. 552) и рис. 125

$$i(0) = \frac{i(1/\lambda^2)}{0,427} \quad (3. 25)$$

Из предварительно определенного значения $i(1/\lambda^2)$ следует искомое значение исходной плотности тока $i(0)$. Кроме того, из наклона прямой на рис. 142 можно определить отношение $i(0)/\lambda$ по уравнению (2. 555), а затем, если известна λ , можно найти значение начальной плотности тока $i(0)$.

Экстраполяция на начальную плотность тока $i(0)$ при различных значениях перенапряжения, установленных потенциостатически, приводит к кривой плотность тока — потенциал перенапряжения перехода, как это показано на рис. 144 для электрода амальгама цинка (1 мол. %) / $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{aq}$ (0,02 M), NaClO_4 1 M при 0°C (по Герिशеру²⁰). Сравнение рис. 138 и 144 показывает хорошее совпадение результатов гальваностатических и потенциостатических измерений на одном и том же электроде.

Во всех этих рассуждениях не учитывалась емкость двойного слоя $C_{дв}$, которая и с «идеальными» потенциостатами * заметна, ввиду имеющегося всегда омического сопротивления $R_{ом}$ между электродом и капилляром Лuggина — Габера. При значениях $C_{дв} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$ и $R_{ом} = 0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}^{-2}$, которое в водных электролитах едва ли можно уменьшить, т. е. в наиболее благоприятных условиях, время заряжения двойного слоя $\tau = C_{дв} R_{ом}$ (см. § 83) все еще составляет несколько микросекунд.

Г. СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ

§ 103. Определение плотности тока обмена

Описанные в § 92—102 методы в зависимости от условий более или менее удобны для определения перенапряжения перехода $\eta_{п}$ или плотности тока обмена i_0 .

В различных условиях величины плотности тока обмена i_0 и концентраций \bar{c}_j веществ S_j колеблются в очень широких пределах. Другие величины, такие как валентность перехода z , стехиометрические коэффициенты ν_j , коэффициенты диффузии D_j и коэффициент перехода α , едва ли различаются более, чем в два-три раза.

Поэтому необходимо исследовать возможности каждого метода для определения плотностей тока обмена в широком интервале в самых разнообразных концентрационных условиях. При этом нужно учитывать свойства системы электродов с емкостью двойного слоя $C_{дв}$, электропроводностью электролита и омическим сопротивлением электролита между электродом и капилляром Лuggина — Габера. Применяющиеся для этого осциллографы, усилители, потенциостаты, измерительные приборы и т. д. должны быть точными и обладать достаточно малыми постоянными времени.

Чем выше плотность тока обмена i_0 , тем бóльшую роль играет перенапряжение диффузии вместо перенапряжения перехода. Начиная с некоторого максимального значения, плотность тока обмена i_0 более не измерима. Поэтому сначала необходимо рассмотреть *верхний предел еще измеримых различными методами плотностей тока обмена*.

При измерениях с постоянным током можно считать, что плотность тока обмена может быть еще измерена с достаточной точностью, если сопротивление перехода $R_{п}$ больше одной трети сопротивления диффузии $R_{д}$ при постоянном токе, т. е.

$$R_{п} \geq \frac{1}{3} R_{д} \quad (3.26)$$

* С исчезающе малой константой времени установления потенциала при сколь угодно больших токах.

При $z = 1$, $\nu = 1$, согласно уравнениям (2. 74), (2. 164) и (2. 91), это означает, что i_0 (в $a \cdot c \cdot m^{-2}$):

$$i_0 \leq \frac{3FD}{\delta} \bar{c} \approx 3 \cdot 10^3 \cdot \bar{c} \quad (3. 27)$$

если подставить $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $\delta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, а \bar{c} измерять в $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$.

Однако одновременно должно выполняться еще условие, что омическое сопротивление электролита $R_{\text{ом}}$ между поверхностью электрода и капилляром Лuggина — Габера не вызывает очень

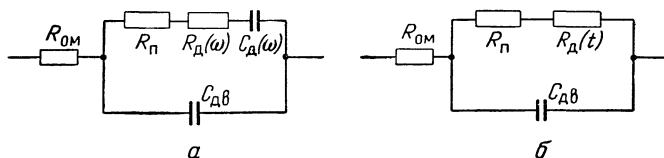


Рис. 145. Эквивалентные схемы для сопротивления переменному току (а) и для гальваностатического и потенциостатического включения (б).

большого падения потенциала, которое не может быть учтено с достаточной точностью. Это предельное значение $R_{\text{ом}}$ должно примерно удовлетворять неравенству

$$R_{\text{ом}} \leq R_{\text{п}} \quad (3. 28)$$

Наименьшее, едва достижимое значение $R_{\text{ом}}$ лежит примерно при $R_{\text{ом}} \geq 0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$. Этому значению соответствует плотность тока обмена $i_0 = 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Поэтому для измерений с постоянным током наибольшим измеримым значением плотности тока обмена можно считать

$$i_0 \approx 3\bar{c} \leq 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \quad (3. 29)$$

Это значение является, конечно, только ориентировочной величиной.

Остальные три метода определения максимальной плотности тока обмена, а именно *метод с применением переменного тока* и *методы гальваностатического и потенциостатического включения*, можно рассмотреть вместе. Для переменноточкового метода можно использовать эквивалентную схему, данную на рис. 145, а. Согласно уравнению (2. 520), омическая компонента фарадеевского импеданса равна

$$R_{\Phi} = R_{\text{п}} + R_{\text{д}}(\omega) = \frac{RT}{zF} \cdot \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{zF \sqrt{2\omega}} \cdot \sum \frac{\nu_j^2}{\bar{c}_j \sqrt{D_j}} \right) \quad (3. 30)$$

Для методов гальваностатического и потенциостатического включения система электродов представлена эквивалентной схемой, показанной на рис. 145, б, в которой зависящая от времени величина $R_d(t)$ представляет собой сопротивление диффузии. При этом для фарадеевского сопротивления R_Φ имеем

$$R_\Phi = R_n + R_d(t) = \frac{RT}{zF} \cdot \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{zF} \cdot \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum \frac{v_j^2}{c_j \sqrt{D_j}} \right) \quad (3.31)$$

Уравнение (3.31) получается из (2.536) при использовании соотношения $R_\Phi(t) = \eta/i$ для гальваностатического и из уравнений (2.554) и (2.552) при $|\eta| \ll RT/(zF)$ для потенциостатического методов*. Так как круговая частота $\omega = 2\pi/\tau_k$ (где τ_k период колебания), то сопротивления по уравнениям (3.30) и (3.31) идентичны** при

$$t = \frac{1}{16} \tau_k \quad (3.32)$$

Рассмотрение эквивалентных схем (см. рис. 145) показывает, что при очень высоких частотах или очень коротких временах сопротивления $R_n + R_d$ замкнуты практически накоротко емкостью двойного слоя $C_{дв}$, и импеданс $1/\omega C_{дв}$ или емкость $C_{дв}$ пренебрежимо малы по сравнению с сопротивлением $R_{ом}$. Следовательно, во всех трех методах предел их применения зависит от сопротивления электролита $R_{ом}$. При более низких частотах или больших временах через емкость $C_{дв}$ протекает небольшой ток по сравнению с током через сопротивления $R_n + R_d$. В связи с этим необходимо осуществлять последовательное включение $R_{ом} + R_n + R_d$. Однако значение R_n , которое может быть измерено достаточно точно, не должно быть намного меньше $R_{ом}$, так что для нижнего предела, вероятно, следует принять

$$R_n \geq \frac{1}{5} R_{ом} \quad (3.33)$$

Из предела $R_{ом} \gg 0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, который едва ли может быть понижен, следует, что нижний предел для $R_n \geq 0,006 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, откуда получается максимальное измеримое еще всеми тремя методами значение плотности тока обмена при $z = n = 1$

$$i_0 \leq 4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \quad (3.34)$$

* Как уравнения (3.30) и (3.31), так и схемы на рис. 145 справедливы при $|\eta| \ll RT/(zF)$. При более высоких перенапряжениях эти формальные сопротивления η/i становятся меньшими.

** Например, $t = 10^{-6} \text{ сек}$ и частота $62,5 \text{ кгц}$ приводят к одинаковым значениям сопротивления.

Частота, при которой импеданс $1/\omega C_{дв}$ равен минимальному значению $R_{н} \geq 0,006 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, при $C_{дв} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$ составляет $1,3 \text{ мгу}$. Сопротивление диффузии $R_{д}$ при этой частоте, согласно уравнению (3. 30), при $z = n = 1$, $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $\nu = 1$ принимает значение $R_{д} = 3 \cdot 10^{-5}/c \text{ ом} \cdot \text{см}^2$ (c — моль \cdot л $^{-1}$), так что экстраполяция на $\omega \rightarrow \infty$ или $t \rightarrow 0$ для определения $R_{н}$ возможна примерно до $c \geq 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Следовательно, результатом сравнения методов является то, что измеримые тремя методами величины плотности тока обмена практически равны и определяются сопротивлением электролита $R_{ом}$ между поверхностью электрода и капилляром Лuggина — Габера, а также емкостью двойного слоя $C_{дв}$ *.

Более эффективным, чем три перечисленных метода, является предложенный Гершером и Краузе ²⁸ метод двойного импульса. В этом методе гальваностатически накладывается очень короткий импульс тока высокой плотности, за которым без разрыва тока следует более длительный импульс тока меньшей плотности, как это видно на рис. 146. При этом первый импульс быстро заряжает емкость двойного слоя $C_{дв}$ до перенапряжения η , которое соответствует плотности тока второго импульса, чтобы как можно больше сократить время достижения этого перенапряжения. Это выполнимо, если в начале второго импульса $\frac{d\eta}{dt} = 0$. При простом гальваностатическом методе включения константа времени, в течение которого при известных условиях может уже проявиться существенное влияние диффузии, равна $\tau = R_{н} \cdot C_{дв}$. Благодаря быстрому заряду двойного слоя можно исследовать более быстрые электродные реакции, чем названными выше тремя методами. При этом количество электричества Q_1 первого импульса можно выразить $Q_1 = i_1 \Delta t_1 = \eta C_{дв}$.

Метод Досса и Баркера ²⁹ делает возможным исследование еще более быстрых электродных реакций. Однако этот метод по

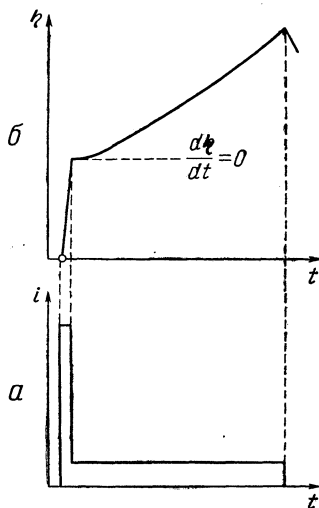


Рис. 146. Зависимость плотности тока (а) и перенапряжения (б) от времени (по методу двойного импульса Гершера и Краузе ²⁸).

* Ограниченная величинами $R_{ом}$ и $C_{дв}$ константа времени равна $\tau = R_{ом} \cdot C_{дв} = 0,03 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 0,6 \text{ мксек}$ (или 100 кгц).

применимости и обработке результатов еще недостаточно ясен, так что здесь можно только указать на наличие этого метода.

Для всех методов, основанных на применении переменных токов, которые необходимо использовать в области перенапряжений $|\eta| \ll RT/zF$, имеется еще минимальное значение плотности тока обмена, ниже которого i_0 можно измерить только очень не точно, либо вообще нельзя измерить. Этот случай встречается, когда и при самых низких частотах импеданс $1/\omega C_{дв}$ двойного слоя мал по сравнению с $R_{п}$. При 50 гц и $C_{дв} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$ импеданс $1/\omega C_{дв} \approx 160 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$. Поэтому, например, при $R_{п} > 10 \text{ ком} \cdot \text{см}^2$ определение сопротивления перехода на мостовой схеме слишком неточно. Величина $R_{п} < 10 \text{ ком} \cdot \text{см}^2$ означает, что $i_0 \geq 2,5 \text{ мка} \times \times \text{см}^{-2}$ является минимальным значением.

Таким образом, методы, основанные на применении переменных токов, пригодны для определения плотностей тока обмена в интервале от $\text{мка} \cdot \text{см}^{-2}$ до $\text{а} \cdot \text{см}^{-2}$. Для определения малых плотностей тока обмена в особенности подходит метод с использованием постоянного тока. Методы включения здесь тоже применимы, однако они из-за громоздкости аппаратуры только тогда с успехом применяются, когда можно ожидать быстрого изменения поверхности, как, например, при поляризации электродов металлы/ионы металла.

§ 104. Определение скорости химической реакции

Для определения скоростей химических реакций также необходимо рассмотреть применимость методов, изложенных в § 92—102. При этом за меру скорости реакции необходимо принимать предельную плотность тока реакции i_p , которая определяется уравнением (2. 257) для гомогенной реакции

$$i_p = -\frac{n}{v} \cdot F \cdot \sqrt{\frac{2pD}{p+1}} \cdot \sqrt{v_0 c}$$

и уравнением (2. 267) для гетерогенной реакции

$$i_p = -\frac{n}{v} \cdot F v_0$$

где v_0 — скорость реакции обмена при равновесии.

При процессах включения, в которых предельная плотность тока реакции не возникает совсем, должна также использоваться эта величина.

При измерениях как с постоянным, так и с переменным током при замедленном протекании химической реакции сопротивление реакции R_p оказывает точно такое же влияние, как и сопроти-

вление перехода при замедленности перехода. Поэтому для сопротивлений реакции по уравнениям (2. 281) и (2. 282) для гомогенной реакции

$$R_p = \frac{|v| \cdot RT}{nF} \sqrt{\frac{2}{p+1}} \cdot \frac{1}{|i_p|}$$

для гетерогенной реакции

$$R_p = \frac{|v| \cdot RT}{nF} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{|i_p|}$$

нужно принять те же экспериментально определяемые границы, как и для R_{Π} (см. § 103). При $|v| = 1$, $n = 1$, $p = 1$ как для гомогенной, так и для гетерогенной реакции для постоянного тока следует (при \bar{c}_j , моль·л⁻¹)

$$i_p \leq 3\bar{c}_j \leq 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \quad (3.35)$$

для переменного тока

$$i_p \leq 4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \quad (3.36)$$

Обе величины ограничены омическим сопротивлением $R_{\text{ом}} \geq \geq 0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$ и емкостью двойного слоя.

Измерения с включением позволяют определить значительно более высокие скорости реакции, так как при этом учитывают не перенапряжение или поляризационное сопротивление, а время перехода. Следовательно, эти методы существенно иные. На графике $i \sqrt{\tau_p} - i$ рис. 124 наклон линейной части кривой тем больше, чем медленнее протекает реакция. Поэтому при быстрых реакциях необходимы высокие плотности тока i , чтобы обеспечить заметное снижение величины $i \sqrt{\tau_p} / i \sqrt{\tau_d}$. Чтобы это падение можно было измерить с достаточной точностью, нужно, чтобы

$$\frac{i \sqrt{\tau_d} - i \sqrt{\tau_p}}{i \sqrt{\tau_d}} = \frac{\sqrt{\tau_d} - \sqrt{\tau_p}}{\sqrt{\tau_d}} \geq 0,05 \quad (3.37)$$

т. е. составило более 5%.

Из уравнения (2. 540) и из общего уравнения (2. 183) для переходного времени τ_d для замедленной гомогенной реакции следует

$$\frac{\sqrt{\tau_d} - \sqrt{\tau_p}}{\sqrt{\tau_d}} = \frac{-v}{nF} \cdot \frac{i}{\bar{c}_j K \sqrt{k_j + k} \sqrt{D}} \quad (3.38)$$

Предположив, что $K = k_j/k = \bar{c}/\bar{c}_j \ll 1$, можно подставить $\sqrt{k_j + k} \approx \sqrt{k}$. Используя выражение для скорости реакции обмена $v_0 = k_j \bar{c}_j = k \bar{c}$, уравнение (3.38) можно привести к виду

$$\frac{\sqrt{\tau_d} - \sqrt{\tau_p}}{\sqrt{\tau_d}} = \frac{-i}{\frac{n}{v} F \sqrt{v_0 \bar{c} D}} = \frac{i}{i_p} \geq 0,05 \quad (3.39)$$

который соответствует уравнению (2. 541).

Для гетерогенной реакции из уравнения (2. 556), выведенного Гирстом и Джулиардом³⁰, и из уравнения (2. 183) для переходного времени τ_d получается соотношение, аналогичное (3. 39). Для реакции первого порядка

$$\frac{\sqrt{\tau_d} - \sqrt{\tau_p}}{\sqrt{\tau_d}} = \frac{-i}{\frac{n}{v} \cdot F k_j \cdot \bar{c}_j} = \frac{-i}{\frac{n}{v} \cdot F v_0} = \frac{i}{i_p} \geq 0,05 \quad (3. 40)$$

Для реакций порядка p_j из уравнения (2. 547) следует

$$\frac{\sqrt{\tau_d} - \sqrt{\tau_p}}{\sqrt{\tau_d}} = \left(\frac{i}{i_p}\right)^{1/p_j} \geq 0,05 \quad (3. 40a)$$

При высоких плотностях тока можно было бы исследовать кинетику как гомогенной [см. ур. (3. 39)], так и гетерогенной [см. ур. (3. 40)] быстрой реакции. Однако в действительности емкость двойного слоя $C_{дв}$ и омическое сопротивление $R_{ом}$ определяют верхний предел скоростей химических реакций, как это еще будет разобрано ниже.

Знаменателем в уравнении (3. 39) является предельная плотность тока гомогенной реакции i_p для предполагаемого порядка реакции³⁰ $p = 1$ ($v_0 = k\bar{c}$) по уравнению (2. 257). Знаменателем в уравнении (3. 40) является предельная плотность тока гетерогенной реакции i_p по уравнению (2. 267). Вследствие этого уравнения (3. 39) и (3. 40) можно представить в общем виде

$$\frac{\sqrt{\tau_d} - \sqrt{\tau_p}}{\sqrt{\tau_d}} = \frac{i}{i_p} \geq 0,05 \quad (3. 41)$$

Поэтому как при гомогенной, так и при гетерогенной реакции можно охватить значения предельной плотности тока реакции, которые в двадцать раз больше максимальной плотности тока i , осуществимой экспериментально. Следовательно, для $p = 1$

$$i_p \leq 20i \quad (3. 42)$$

Влияние емкости двойного слоя и омического сопротивления электролита $R_{ом}$ в общем ограничивает плотность тока i в уравнениях (3. 41) и (3. 37). С одной стороны, константа времени $\tau_c = \eta C_{дв} i$ по уравнению (3. 17), в пределах которой емкость двойного слоя заряжается током i до перенапряжения η , должна быть малой по сравнению с переходным временем $\tau_d \gg \tau_c$. Отсюда получается максимальная плотность тока. При подстановке в выражение $\tau_d \gg 4\tau_c$ значений τ_d из уравнения (2. 183) и τ_c из уравнения (3. 17) получается

$$\frac{\pi D}{4} \cdot \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c}_j^2}{v^2 \cdot i^2} \geq \frac{4\eta C_{дв}}{i}$$

ИЛИ

$$i \leq \frac{\pi D n^2 \cdot F^2}{16 \eta C_{\text{ДВ}} \cdot \nu^2} \bar{c}_j^2 \approx 10^4 \bar{c}_j^2 \quad (3.43)$$

если принять $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $n/\nu = 1$, $\eta = 0,1 \text{ в}$ и $C_{\text{ДВ}} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$.

С другой стороны, i ограничена $R_{\text{ом}} = 0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$ постольку, поскольку при падении потенциала $\Delta \epsilon = i R_{\text{ом}}$ в электролите, которое значительно больше, чем изменение перенапряжения $\Delta \eta \sim 0,2 \text{ в}$ при достижении переходного времени τ_p , это изменение перенапряжения трудно или совсем невозможно измерить. При $\Delta \epsilon \gg \Delta \eta$

$$i \leq 20 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \quad (3.44)$$

Из уравнений (3.41), (3.43) и (3.44) для верхнего предела охватываемых скоростей реакций в форме предельных плотностей тока реакции i_p следует (при \bar{c}_j в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$)

$$i_p \leq 2 \cdot 10^5 \bar{c}_j^2 \leq 400 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \quad (3.45)$$

Следовательно, при высоких концентрациях $\bar{c}_j > 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ методы включения предпочтительны по сравнению с другими методами. При меньших концентрациях, наоборот, методы с использованием переменного тока могут охватить еще значительно более высокие скорости реакций. Примерно при $\bar{c}_j < 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ даже методами, основанными на постоянном токе, возможны измерения более высоких величин i_p , чем методами включения. При очень низких скоростях реакций особенно подходят методы с постоянным током.

НАХОЖДЕНИЕ ПОРЯДКОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 105. Определение понятия

Понятия: порядки электрохимических реакций $z_{0,j}$ и $z_{в,j}$, а для электродов металл/ионы металла — $z_{м,j}$ введены в кинетику электрохимических реакций Феттером³¹. Эти величины соответствуют порядкам химических реакций в химической кинетике и, как и там, необходимы для выяснения механизма реакций. Величины $z_{0,j}$, $z_{в,j}$ и $z_{м,j}$ уже использовались в § 50 и 52. Анодная (i_+) или катодная (i_-) составляющие плотности тока замедленной реакции перехода, по закону Фарадея, являются мерой скорости электрохимической реакции. Поэтому i_+ и i_- при заданном постоянном потенциале³², как и в химической кинетике, зависят от концентраций c_j веществ S_j в электролите. Порядки

реакций, по которым отдельные составляющие плотности тока i_+ или i_- , а значит и скорость электрохимической реакции, зависят от c_j , и есть эти величины $z_{0,j}$ и $z_{в,j}$ или $z_{M,j}^*$.

На основании этого определения для анодной и катодной составляющих плотностей тока окислительно-восстановительного электрода с $z = 1$ из уравнений (2. 30) и (2. 53) следует

$$i_+ = k_+^* \cdot \prod c_j^{z_{в,j}} \cdot e^{\frac{azF}{RT} \varepsilon} \quad (3. 46a)$$

$$i_- = -k_-^* \cdot \prod c_j^{z_{0,j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon} \quad (3. 46б)$$

Для электрода металл/ионы металла справедливо уравнение (3. 46б) и обобщенное уравнение для анодной плотности тока i_+

$$i_+ = k_+^* \cdot \prod c_j^{z_{в,j} + z_{M,j}^*} \cdot e^{\frac{azF}{RT} \varepsilon} \quad (3. 46в)$$

Уравнения (3. 46а, б, в) можно рассматривать как *уравнения, определяющие порядки электрохимических реакций*. Для любого вещества S_j в электролите существует порядок *анодной* реакции $z_{в,j}$ и порядок *катодной* реакции $z_{0,j}$. Не требуется, чтобы вещества S_j содержались в суммарной электродной реакции, так как они могут катализировать скорость химического превращения и вместе с тем не влиять на равновесный потенциал ε_0 . Из уравнений (3. 46а, б, в) следует, что при отсутствии зависимости отдельных составляющих плотностей тока i_+ и i_- от концентрации определенного вещества значения $z_{0,j}$ и $z_{в,j}$ равны нулю. В большинстве случаев только один из двух порядков реакций определенного вещества равен нулю, а другой не равен нулю. Тогда только анодная или катодная составляющая плотности тока зависит от концентрации этого вещества. Только при сложных взаимосвязанных системах реакций обе величины z одного вещества не будут равны нулю.

§ 106. Нахождение $z_{0,j}$ и $z_{в,j}$ по зависимости плотности тока перехода от концентрации

Предположив, что в определенном интервале потенциалов или плотностей тока имеет место только перенапряжение перехода, можно воспользоваться следующими рассуждениями. Пра-

* Потенциал сказывается только на изменении энергии активации реакции перехода. При постоянном заданном потенциале энергия активации постоянна.

вильность этого предположения необходимо установить так, как это изложено в § 92—102. Изменение концентрации только одного единственного вещества S_k из всех имеющихся в электролите веществ S_j в общем влияет на поляризационную кривую. Здесь прежде всего необходимо рассматривать стационарные

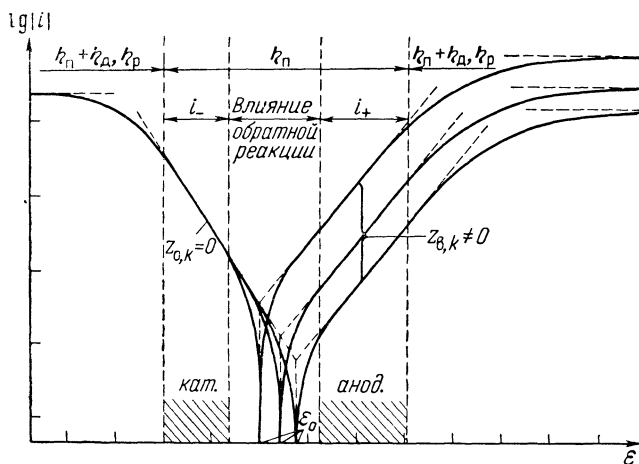


Рис. 147. Поляризационные кривые при определении порядков электрохимических реакций $z_{0,k}$ и $z_{B,k}$ при различных концентрациях c_k .

поляризационные кривые при постоянном токе и начальные поляризационные кривые при гальваностатическом и потенциостатическом включении. Из зависимости поляризационной кривой от концентрации вещества S_k можно определить порядки электрохимических реакций.

На рис. 147 схематически показано изменение поляризационных кривых при изменении концентрации c_k вещества S_k . Вообще равновесный потенциал ϵ_0 изменяется, как это видно из рис. 147. Вблизи равновесного потенциала $|\eta| \ll RT/(zF)$ плотность тока $|i| \ll i_+$, $|i_-|$, так как здесь анодная и катодная составляющие тока в значительной степени взаимно уничтожаются. Наоборот, при перенапряжении $|\eta| = (\epsilon - \epsilon_0) \gg RT/(zF)$, согласно уравнению (2.44), одной составляющей плотности тока по сравнению с другой полностью можно пренебречь, так что тогда плотность тока перехода i

$$i \approx i_+ \quad \eta \gg RT/(zF) \tag{3.47a}$$

$$i \approx i_- \quad -\eta \gg RT/(zF) \tag{3.47б}$$

почти равна анодной или катодной составляющей плотности тока. В определенном интервале потенциалов или перенапряжений, согласно уравнению (3. 46), $\lg |i|$ должен быть линейной функцией потенциала ϵ , как это видно на рис. 147. Эта линейная область и представляет здесь интерес.

В конце линейного хода кривой потенциал — $\lg |i|$ при поляризации постоянным током в общем случае образуется предельный ток, который, как это видно из рис. 147, делается заметным по отклонению от прямой. Это значит, что наряду с перенапряжением перехода $\eta_{\text{п}}$ возникает еще заметная доля перенапряжения диффузии или реакции. При использовании начальных кривых плотность тока — потенциал процессов включения последние эффекты не возникают, так как $\eta_{\text{д}}$ или $\eta_{\text{р}}$ при обработке временных функций $\eta(t)$ или $i(t)$ должны устраняться. На рис. 147 штриховкой показаны области потенциалов, которые могут использоваться для определения $z_{\text{o},j}$ и $z_{\text{в},j}$.

В анодной области имеется анодная составляющая плотности тока i_{+} , из которой по уравнению (3. 46а) или (3. 46в) можно определить порядок реакции $z_{\text{в},k}$, изменяя c_k . Из плотности тока i_{-} катодной области можно по уравнению (3. 46б) определить порядок реакции $z_{\text{o},k}$. Логарифмируя уравнения (3. 46а, б, в), получаем

$$\lg |i_{+}| = \lg k_{+}^{*} + \frac{\alpha z F}{2,303 RT} \epsilon + \sum (z_{\text{в},j} \lg c_j) + \sum (z_{\text{м},j} \lg c_j) \quad (3.48а)$$

$$\lg |i_{-}| = \lg k_{-}^{*} - \frac{(1-\alpha) z F}{2,303 RT} \cdot \epsilon + \sum (z_{\text{o},j} \lg c_j) \quad (3.48б)$$

из которых, согласно Феттеру³³, можно определить порядки электрохимических реакций

$$\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_k} = \frac{\partial \lg i_{+}}{\partial \lg c_k} = z_{\text{в},k} + (z_{\text{м},k}) \quad (3.49а)$$

$$(\eta \gg RT/zF)$$

$$\frac{\partial \lg |i|}{\partial \lg c_k} = \frac{\partial \lg |i_{-}|}{\partial \lg c_k} = z_{\text{o},k} \quad (3.49б)$$

$$(-\eta \gg RT/zF)$$

Согласно уравнениям (3. 49), изменяя концентрацию * c_k , т. е. одну из концентраций c_j , в анодной области тока получим $z_{\text{в},k} (+z_{\text{м},k})$ и в катодной области — $z_{\text{o},k}$. Последовательно изменяя концентрации всех веществ S_j , можно определить все порядки реакций $z_{\text{в},j}$ и $z_{\text{o},j}$.

* Здесь нужно иметь в виду концентрацию вещества S_k , действительно имеющуюся в электролите, а не аналитическую концентрацию c_k .

Частные дифференциальные коэффициенты $\partial \lg i / \partial \lg c_k$ лучше всего определять из наклонов прямых $\lg i - \lg c_k$ при определенном постоянном потенциале ε , изменении концентрации c_k и сохранении постоянными всех других концентраций $c_{j \neq k}$. На рис. 148 схематически показаны такие прямые.

Из прямых при потенциалах ε_1 , ε_2 , ε_3 , которым соответствует анодное перенапряжение $\eta > 0$ и анодная плотность тока $i > 0$, можно определить величины $z_{B,k}$. На рис. 148 выбрано $z_{B,k} = +2$. Следовательно, анодная плотность тока i пропорциональна квадрату концентрации c_k . Все эти прямые при $\eta > 0$ должны быть параллельными, так как для них порядок реакции должен быть одним и тем же, а значит должен быть один наклон. Наоборот, прямые при потенциалах ε_4 и ε_5 должны соответствовать перенапряжению $\eta < 0$. Плотность тока $i < 0$ на рис. 147 не зависит от концентрации c_k . Поэтому получаются прямые с нулевым наклоном, которые соответствуют порядку катодной реакции $z_{0,k} = 0$.

Приведенный метод применялся Феттером³⁴ для выяснения механизмов ряда электродных реакций. Примеры рассматриваются в гл. 4 этой книги.

§ 107. Нахождение $z_{0,j}$ и $z_{B,j}$ по зависимости плотности тока обмена от концентрации

Порядки электрохимических реакций $z_{0,j}$ или $z_{B,j}$ определяются из зависимости плотности тока обмена i_0 от концентрации c_j веществ S_j методом, изложенным в § 106, так как плотность тока обмена является составляющей плотности тока i_+ или i_- при равновесном потенциале ε_0 . Правда, имеется особенность, заключающаяся в том, что измерение этих составляющих плотности тока как i_0 возможно только другими методами. В соответствии с уравнением Нернста, при изменении концентраций изменяется значение потенциала, а значит, и равновесный потенциал ε_0 , при котором плотность тока обмена рассматривается

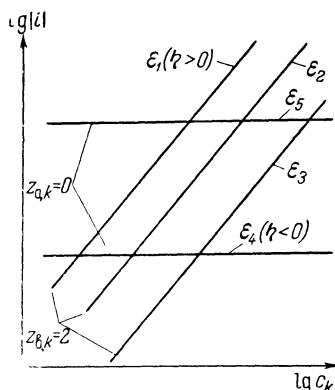


Рис. 148. Зависимость плотности тока от концентрации c_k при постоянных потенциалах $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$ ($\eta > 0$) и $\varepsilon_4 > \varepsilon_5$ ($\eta < 0$) для случая, представленного на рис. 147.

как составляющая плотности тока. Хотя методы, которые необходимо теперь описать, теоретически сложнее, но они легче осуществимы экспериментально.

По Феттеру³⁵ порядку электрохимических реакций из i_0 можно определить следующим образом. Из уравнения (2. 31) или (2. 54) или также путем замены ϵ на равновесный потенциал ϵ_0 в уравнении (3. 46) для составляющих плотностей тока получается выражение для плотности тока обмена

$$i_0 = k_+^* \cdot \prod c_j^{z_{в, j}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \epsilon_0} = k_-^* \cdot \prod c_j^{z_{о, j}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \epsilon_0} \quad (3. 50)$$

Величину i_0 можно определить экстраполяцией тафелевской прямой до $\eta = 0$ или из сопротивления перехода $R_{п}$. Тафелевская прямая получается измерениями с постоянным током и с гальваностатическим или потенциостатическим включением. Сопротивление перехода можно определять с применением постоянного и переменного тока, а также измерениями с включением.

Зависимость i_0 от концентраций лучше всего представлять в логарифмической форме $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_k}$. Так как по уравнению (3. 50)

$$\begin{aligned} \ln i_0 &= \ln k_+^* + \sum z_{в, j} \cdot \ln c_j + \frac{\alpha z F}{RT} \epsilon_0 = \\ &= \ln k_-^* + \sum z_{о, j} \cdot \ln c_j - \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \epsilon_0 \end{aligned} \quad (3. 51)$$

то для парциальных дифференциальных коэффициентов следует

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_k} = z_{в, k} + \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\partial \epsilon_0}{\partial \ln c_k} = z_{о, k} - \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \frac{\partial \epsilon_0}{\partial \ln c_k} \quad (3. 52)$$

В этом уравнении концентрация c_k является одной из концентраций c_j . Поэтому необходимо определить плотность тока обмена i_0 при различных концентрациях c_k вещества S_k . Все другие концентрации c_j веществ S_j , а именно $c_j \neq k$, должны оставаться неизменными.

В уравнении (3. 52) содержится еще выражение $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial \ln c_k}$, которое получается из уравнения Нернста (1. 28) в виде

$$\frac{\partial \epsilon_0}{\partial \ln c_k} = \frac{RT}{nF} \nu_k \quad (3. 53)$$

Отсюда для зависимости плотности тока обмена i_0 от концентрации c_k получается

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_k} = z_{в, k} + \alpha \nu_k \cdot \frac{z}{n} = z_{о, k} - (1-\alpha) \nu_k \cdot \frac{z}{n} \quad (3. 54)$$

где z — валентность перехода; n — валентность электродной реакции.

Из уравнения (3.54) вытекает еще соотношение между порядками анодной ($z_{B,j}$) и катодной ($z_{0,j}$) реакций, которое также получается из уравнения (3.50) или (2.30)

$$z_{0,j} - z_{B,j} = \nu_j \cdot \frac{z}{n} \quad (3.55)$$

График $\lg i_0 - \lg c_k$ (см. рис. 149) по уравнению (3.54) должен представлять собой прямую, из наклона которой, зная коэффициент перехода $0 < \alpha < 1$, можно определить $z_{0,k}$ и $z_{B,k}$ *

Зависимость i_0 от концентрации можно представить еще и в другом виде. При изменении концентрации c_k изменяется и равновесный потенциал ϵ_0 . Поэтому можно рассматривать зависимость i_0 от ϵ_0 при концентрации c_k как параметре. Таким образом

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \epsilon_0} \right)_{c_j \neq k} = \frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_k} \cdot \frac{\partial \ln c_k}{\partial \epsilon_0} \quad (3.56)$$

Отсюда с учетом уравнений (3.54) и (3.53) получается новое соотношение

$$\begin{aligned} 2,303 \left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \epsilon_0} \right)_{c_j \neq k} &= \\ &= \frac{zF}{RT} \cdot \left(\alpha + \frac{z_{B,k}}{\nu_k} \cdot \frac{n}{z} \right) = \\ &= \frac{zF}{RT} \left(\alpha + \frac{z_{0,k}}{\nu_k} \cdot \frac{n}{z} - 1 \right) \quad (3.57) \end{aligned}$$

Это соотношение было выведено и экспериментально подтверждено Феттером и Манеке³⁶. Гершер³⁷ тоже экспериментально проверил уравнения (3.57) и (3.54).

Согласно уравнению (3.57), графическое построение зависимости $\lg i_0$ от равновесного потенциала ϵ_0 при изменении концентрации c_k как параметра дает прямую. На рис. 150 показаны результаты измерений на окислительно-восстановительном электроде иод/иодид. Прямая 1 отвечает изменениям концентрации \bar{I}_3^- (следовательно, I_2), а прямая 2 — изменениям концентрации I^- . Написанные на прямых рис. 150 числа указывают наклон этих прямых. Из наклона прямых можно найти величины, заключенные в скобки в уравнении (3.57). Метод, основанный на использовании уравнения (3.57), имеет то преимущество по сравнению

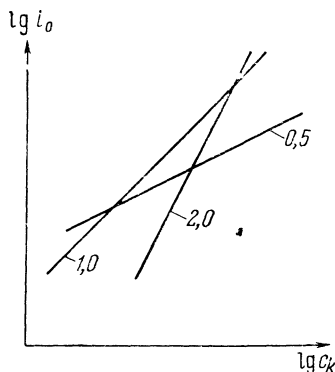
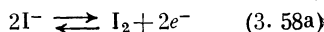


Рис. 149. Зависимость плотности тока обмена i_0 от концентрации c_k вещества S_k при постоянстве всех других концентраций $c_j \neq k$ [по ур. (3.54)]. Числа на прямых означают наклон.

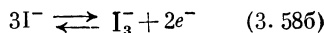
* При этом предполагается, что величины ν_k и z известны.

с методом, использующим уравнение (3.54), что не обязательно точно знать концентрацию c_k , которая изменяется. Необходимо только быть уверенным, что все остальные концентрации $c_{j \neq k}$, входящие в уравнение Нернста, действительно остаются постоянными.

На примере рис. 150 еще раз подробнее рассмотрим интересные нас соотношения между концентрациями. Суммарную электродную реакцию окислительно-восстановительного электрода иод/иодид можно записать в виде



или



Между I_2 и I_3^- существует равновесие $K = [\text{I}_2] \cdot [\text{I}^-] / [\text{I}_3^-]$. Аналитически определяются концентрации всего иода $[\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]$ и всего иодида $[\text{I}^-] + [\text{I}_3^-]$. Если по уравнению (3.54) изменять концентрацию I_2 (c_2), то концентрацию I^- (c_1) нужно поддерживать постоянной. Поскольку, однако, I_2 входит только в суммарную электродную реакцию (3.58a), в которую I_3^- не входит, то концентрация I_3^- здесь не имеет значения. Изме-

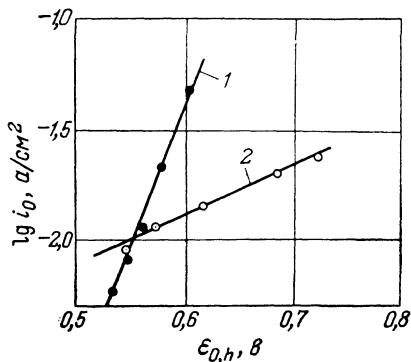
Рис. 150. Зависимость плотности тока обмена ($\lg i_0$) от равновесного потенциала ε_0 при изменении концентрации c_k (как параметра) и постоянстве концентраций всех остальных веществ для окислительно-восстановительного электрода I_3^-/I^- на Pt в 1 н. растворе H_2SO_4 при 25°C (по Феттеру⁴¹):

$$1 - a + z_{\text{в}, k} / \nu_k (nz) = +0,78 \text{ для } S_k - \text{I}_3^-;$$

$$2 - +0,13 \text{ для } S_k - \text{I}^-.$$

нение c_3 с изменением c_2 , в частности, тоже неважно, если для уравнения (3.54) учитывается не аналитическая концентрация всего иода $c_2 + c_3$, а лишь концентрация c_2 .

Изменение концентрации c_1 по уравнению (3.54) требует постоянства или c_2 , или c_3 . При $c_2 = \text{const}$ суммарная электродная реакция выражается уравнением (3.58a) с $\nu_k = \nu_1 = -2$ при $z = 1$ и $n = 2$. В соответствии с равновесием $K = c_2 c_1 / c_3$, при постоянстве c_2 и изменении c_1 должна изменяться c_3 . При $c_3 = \text{const}$ суммарная электродная реакция дается уравнением (3.58б) с $\nu_k = \nu_1 = -3$ при $z = 1$ и $n = 2$. Причем при $c_3 = \text{const}$ с изменением c_1 изменяется c_2 . Результат по веществам c_0 и $c_{\text{в}}$ в обоих случаях одинаков. Величины $z_{\text{в}, k} = z_{\text{в}, 1}$ также должны принять одно значение как по уравнению (3.58a), так и по (3.58б).



Поэтому при обработке данных по уравнению (3. 54) необходимо точное знание равновесий в электролите.

Для уравнения (3. 57) это требование должно выполняться не в такой степени. Поэтому метод с использованием этого уравнения предпочтительнее. Не требуется знания изменяемой концентрации и точной величины концентрации. Поэтому здесь необходимо изменять лишь аналитическую концентрацию вещества S_k . Происходящее при этом действительное изменение c_k в точности определяется по равновесному потенциалу ε_0 . Конечно, необходимо еще, чтобы концентрации всех других веществ S_j к суммарной электродной реакции оставались постоянными.

Для оценки этого постоянства часто необходимо также знать константы равновесия. Однако в некоторых условиях для этого бывает важен лишь порядок величины. В предыдущем примере речь шла не о разделении аналитической концентрации иода $c_2 + c_3$ на c_2 и c_3 , а только о том, как сильно изменяется c_1 при изменении аналитической концентрации иода и постоянстве аналитической концентрации иодида $c_1 + c_3$. Если зависимость имеется, то аналитическую концентрацию иодида при проведении опыта нужно изменять так, чтобы c_1 оставалась постоянной. Измерять равновесный потенциал для уравнения (3. 57) намного легче, чем точно определять концентрации при использовании уравнения (3. 54).

НАХОЖДЕНИЕ ПОРЯДКОВ ЗАМЕДЛЕННО ПРОТЕКАЮЩИХ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 108. Нахождение p_j по зависимости предельной плотности тока реакции от концентрации

Механизм электрохимической реакции можно определить также из порядков химических реакций p_j , которые в зависимости от направления тока протекают до или после реакции перехода. Порядки этих реакций существенно сказываются на зависимости перенапряжения реакции от концентрации, из которой они и определяются. Для этого можно использовать измерения как с постоянным, так и с переменным током, а также измерения с включением, в которых возникает перенапряжение реакции η_p .

Для измерений с постоянным током, по Феттеру², особенно характерно поведение предельной плотности тока реакции i_p , зависимость которой от концентрации выражается уравнением (2. 279), если вещество S_k , концентрация которого c_k изменяется, в стадии электродной реакции не участвует. Если S_k участвует

и в стадии электродной реакции со стехиометрическим коэффициентом ν'_k , то уравнение (2. 275) нужно дополнить членом $[\nu'_k RT/(nF)] \cdot \ln \bar{c}_k$, так что вместо ν_k в уравнениях (2. 277) — (2. 279) нужно подставить $\nu_k - \nu'_k = n_k$ [см. ур. (2. 243а)]. Таким образом, для *гомогенной* замедленной реакции зависимость i_p от концентрации выражается

$$\left(\frac{\partial \lg |i_p|}{\partial \lg c_k} \right)_{c_{j \neq k}} = \frac{1}{2} \left(p_k + \frac{\nu_k - \nu'_k}{\nu} \right) \quad (3. 59)$$

а по уравнению (2. 274) для замедленной *гетерогенной* реакции уравнение

$$\left(\frac{\partial \lg |i_p|}{\partial \lg c_k} \right)_{c_{j \neq k}} = p_k \quad (3. 60)$$

Здесь ν_j — стехиометрические коэффициенты, с которыми вещества S_j входят в суммарную электродную реакцию, а ν и ν'_k — стехиометрические коэффициенты веществ S и S_k в стадии электродной реакции. Валентность электродной реакции n для суммарной электродной реакции и для стадии электродной реакции нужно взять одной и той же.

Все эти соотношения справедливы для зависимости предельной

плотности тока реакции от изменяющейся только концентрации c_k , а все остальные концентрации $c_{j \neq k}$ сохраняются постоянными. На рис. 151 показана подобная зависимость предельной плотности тока катодной реакции i_p от концентрации HNO_2 на окислительно-восстановительном электроде $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$. По уравнениям (3. 59) и (3. 60) график $\lg i_p - \lg c_k$ представляет собой прямую, из наклона которой получается $p_{\text{HNO}_2} = +1$. Так как предельная плотность тока реакции i_p сильно зависит от свойств поверхности электрода *, то замедленная реакция — гетерогенная, так что нужно пользоваться уравнением (3. 60). Уравнения (3. 59) или

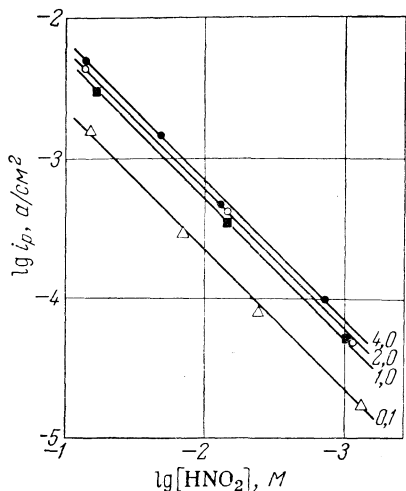


Рис. 151. Зависимость [по ур. (3. 60), $p_{\text{HNO}_2} = +1$] предельной плотности тока катодной реакции на окислительно-восстановительном электроде $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ на Pt при различных концентрациях H^+ и NO_3^- ($[\text{H}^+]$ $[\text{NO}_3^-]$ — числа на кривых, $\text{моль}^2 \cdot \text{м}^{-2}$) и 25°C от концентрации HNO_2 (по Феттеру³⁹).

* См. критерий в § 92.

(3. 60) следовало бы применять для всех веществ S_j в электролите. Однако для гетерогенных реакций, благодаря насыщению поверхности электрода, легко достигается уже почти не зависящее от концентрации предельное значение v_0 , так что здесь нельзя уже говорить о порядке реакции по уравнению (2. 272).

§ 109. Нахождение p_j по форме кривой плотность постоянного тока — напряжение

По уравнению (3. 59) из зависимости предельной плотности тока гомогенной реакции i_p от концентрации можно определить только комплексную величину. Форма кривой плотность тока — напряжение при наличии только перенапряжения реакции позволяет определить еще и другие сложные величины.

Из величин предельной плотности тока реакции i_p и сопротивления реакции $R_p = (\partial \eta_p / \partial i)_{i=0}$ по уравнениям (2. 281) и (2. 282) получается соотношение для порядка реакции p и коэффициента валентности n/v стадии электродной реакции для гомогенной реакции

$$\frac{n}{v} \cdot \sqrt{\frac{p+1}{2}} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{R_p \cdot i_p} \quad (3. 61)$$

для гетерогенной реакции

$$\frac{n}{v} \cdot p = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{R_p \cdot i_p} \quad (3. 62)$$

Делением полученных экспериментально величин $(n/v) \times \sqrt{(p+1)/2}$ на n/v и $\sqrt{(p+1)/2}$ вычисляются p и n/v . Деление это должно осуществляться так, чтобы n/v и p согласовывались со всей экспериментальной кривой плотность тока — потенциал, основанной на теоретическом соотношении $i(\eta)$ по уравнению (2. 258). Знак перед v всегда противоположен знаку предельной плотности тока реакции.

Этот прием особенно нагляден при $(-i/i_p) \gg 1$, т. е. при плотностях тока, которые велики по сравнению с предельной плотностью тока реакции, но имеют обратный знак. Тогда в координатах $\lg i$, η_p , как это видно на рис. 91, по уравнениям (2. 259) или (2. 260) получается для гомогенной реакции тафелевская прямая, наклон которой равен

$$\frac{\partial \ln |i|}{\partial \eta_p} = \frac{n}{v} \cdot (p+1) \cdot \frac{F}{RT} \quad (3. 63)$$

при $(-i/i_p) \gg 1$

Экстраполяция этой прямой на $\eta_p = 0$ приводит к величине $\lg (|i_p|/\sqrt{p})$, а тем самым к величине порядка реакции p .

Для гетерогенной замедленной реакции, согласно уравнению (2. 269), в общую кривую плотность тока — потенциал входит коэффициент $p n/v$, который вытекает уже из уравнения (3. 62). Поэтому для наклона тафельской прямой $\lg i - \eta_p$ по уравнениям (2. 269) или (2. 270) при $(-i/i_p) \gg 1$ для замедленной гетерогенной реакции получается

$$\frac{\partial \ln |i|}{\partial \eta_p} = \frac{n}{v} \cdot p \cdot \frac{F}{RT} \quad (3. 64)$$

Экстраполяция этой прямой на $\eta_p = 0$ приводит к $\lg |i_p|$. Определение порядка гетерогенной реакции p невозможно.

Таким образом, из кривой плотность постоянного тока — напряжение при наличии только перенапряжения реакции могут быть определены комбинации величин p_k , p , n/v , сопоставленные в табл. 8. Об использовании этих величин речь пойдет в § 112 и 113. Степень покрытия поверхности электрода θ , которая сильно влияет на скорость гетерогенной реакции, здесь еще не будет

ТАБЛИЦА 8

Сопоставление комбинаций различных порядков реакций, которые можно получить из кривых плотность постоянного тока — потенциал при чистом перенапряжении реакции

Экспериментальные величины	Условия	Уравнение	Определяемая величина
$\partial \lg i_p / \partial \lg c_k$	$c_{j \neq k} = \text{const}$	3. 59	$p_k + \frac{v_k - v'_k}{v}$
i_p, R_p	—	3. 61	$\frac{n}{v} \sqrt{p+1}$
$\partial \lg i / \partial \eta_p$	$(-i/i_p) \gg 1$	3. 63	$\frac{n}{v} (p+1)$
$\lg i $ для $\eta \rightarrow 0; i_p$	Линейная экстраполяция	—	p
$\partial \lg i_p / \partial \lg c_k$	$c_{j \neq k} = \text{const}$	3. 60	p_k
i_p, R_p	—	3. 62	$\frac{n}{v} p$
$\partial \lg i / \partial \eta_p$	$(-i/i_p) \gg 1$	3. 64	$\frac{n}{v} p$
$\lg i $ для $\eta \rightarrow 0; i_p$	Линейная экстраполяция	—	—

для гомогенной реакции

для гетерогенной реакции

учитываться, так как это существенно осложнило бы общие представления. В разделе Б (гл. 4), посвященном перенапряжению водорода, об этом будет сказано больше.

§ 110. Нахождение p_j по зависимости импеданса реакции от концентрации и частоты

а) Выделение сопротивления реакции из общего сопротивления поляризации

Согласно рис. 120 и 121, омическая R_Φ и емкостная $1/(\omega C_\Phi)$ компоненты фарадеевского импеданса Z_Φ при низких частотах зависят линейно от величины $1/\sqrt{\omega}$ * как для гомогенной, так и для

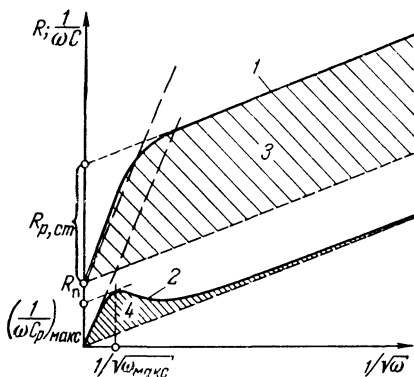


Рис. 152. Отделение компонентов импеданса реакции R_p и $1/(\omega C_p)$ от фарадеевского импеданса Z_Φ для гомогенной замедленной реакции ($\omega/2\pi$ — частота):

1 — R_Φ ; 2 — $1/(\omega C_p)$; 3 — R_p ; 4 — $1/(\omega C_p)$.

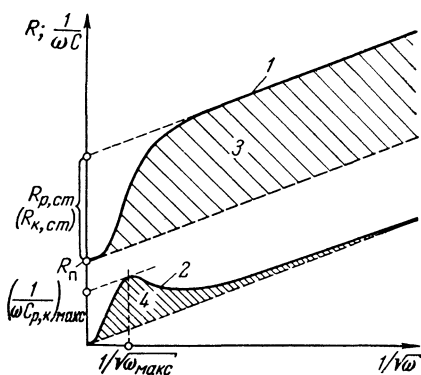


Рис. 153. Отделение компонентов импеданса реакции (или импеданса кристаллизации) R_p (или R_k) и $1/(\omega C_p)$ (или $1/(\omega C_k)$) от фарадеевского импеданса Z_Φ для гетерогенной замедленной реакции (кристаллизации) ($\omega/2\pi$ — частота):

1 — R_Φ ; 2 — $1/(\omega C_p)$; 3 — R_p (или R_k);
4 — $1/(\omega C_p)$ (или $1/(\omega C_k)$).

гетерогенной замедленной реакции, включая замедленную кристаллизацию. Прямая для $1/(\omega C_\Phi)$ должна проходить через начало координат. Прямая для R_Φ идет параллельно прямой для $1/(\omega C_\Phi)$ и на ординате отсекает $R_n + R_{p, ст} + R_{k, ст}$. При малых значениях $1/\sqrt{\omega}$ емкостная компонента вначале идет выше экстраполированной прямой и, наконец, при $1/\sqrt{\omega} \rightarrow 0$ тоже проходит

* ω — круговая частота ($\omega = 2\pi f$, если f выражена в гц).

через начало координат, как это было разобрано в § 99 и можно видеть на рис. 152 и 153. Заштрихованная часть над емкостными прямыми на рис. 152 и 153 представляет собой емкостные компоненты импеданса реакции $1/(\omega C_p)$. Эти величины для гомогенной и гетерогенной замедленной реакции обнаруживают одинаковое поведение.

Омическая компонента, напротив, при увеличении частоты опускается ниже экстраполированной прямой и при $1/\sqrt{\omega} \rightarrow 0$ переходит в значение сопротивления перехода $R_{\text{п}}$. Та часть R_{Φ} , которая лежит выше прямой, проходящей параллельно первой и отсекающей на ординате $R_{\text{п}}$, представляет собой омическую компоненту R_p импеданса реакции. На рис. 152 и 153 участок с этими величинами тоже заштрихован. На рис. 153 заштрихованные участки могут представлять также сопротивление кристаллизации $R_{\text{к}}$ или емкость кристаллизации $1/(\omega C_{\text{к}})$.

Емкостная компонента $1/(\omega C_p)$ как при гомогенной, так и при гетерогенной замедленной реакции имеет максимум. Величина максимума находится проведением касательной параллельно прямой для низких частот. Из зависимости частоты максимума $\omega_{\text{макс}}$ и его величины $[1/(\omega C_p)]_{\text{макс}}$ от концентрации можно найти порядок реакции.

б) Торможение гомогенной реакции

Замедленную гомогенную реакцию можно обнаружить по тому, что графики зависимости R_{Φ} и $1/(\omega C_{\Phi})$ от $1/\sqrt{\omega}$ для очень высоких частот, согласно уравнению (2. 301), представляют собой параллельные прямые, как это видно из рис. 152. Емкостная компонента $1/(\omega C_p)$ замедленной гетерогенной реакции при высоких частотах, согласно рис. 153 и уравнениям (2. 317), пропорциональна $(1/\sqrt{\omega})^2$, а величина омического сопротивления R_p пропорциональна даже $(1/\sqrt{\omega})^4$.

Максимум емкостной компоненты гомогенной замедленной реакции определяется

$$\left(\frac{1}{\omega C_p} \right)_{\text{макс}} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot R_p, \text{ ст} = \frac{v^2 \cdot RT}{n^2 \cdot F^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2pDc_0}} \quad (3. 65)$$

и

$$\omega_{\text{макс}} = k \sqrt{3} = p \cdot \frac{v_0}{c} \sqrt{3} \quad (3. 66)$$

Эти уравнения получаются дифференцированием уравнений (2. 297). Используя уравнение (2. 272) для скорости реакции

обмена v_0 и (2. 277) для концентрации \bar{c} (ср. также § 108), из уравнения (3. 65) можно получить зависимость $R_{p, \text{ст}}$ и $[1/(\omega C_p)]_{\text{макс}}$ от концентрации

$$\left(\frac{\partial \lg R_{p, \text{ст}}}{\partial \lg c_k}\right)_{c_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial \lg \left(\frac{1}{\omega C_p}\right)_{\text{макс}}}{\partial \lg c_k}\right)_{c_{j \neq k}} = -\frac{1}{2} \left(p_k + \frac{v_k - v'_k}{v}\right) \quad (3. 67)$$

а из уравнения (3. 66) — уравнение для $\omega_{\text{макс}}$

$$\left(\frac{\partial \lg \omega_{\text{макс}}}{\partial \lg c_k}\right)_{c_{j \neq k}} = p_k - \frac{v_k - v'_k}{v} \quad (3. 68)$$

где p_k — порядок реакции образования вещества S; v_k и v'_k — стехиометрические коэффициенты вещества S_k соответственно в суммарной электродной реакции и в стадии электродной реакции; v — стехиометрический коэффициент перед веществом S в стадии электродной реакции, если приравнять валентности n суммарной электродной реакции и стадии электродной реакции*.

И здесь предполагается, что все остальные концентрации $c_{j \neq k}$ поддерживаются постоянными.

Для произведения $[1/(\omega C_p)]_{\text{макс}} (1/\sqrt{\omega_{\text{макс}}})$ из уравнений (3. 65) и (3. 66) или из уравнений (3. 67) и (3. 68) получается простое соотношение

$$\frac{\partial}{\partial \lg c_k} \cdot \lg \left[\left(\frac{1}{\omega C_p}\right)_{\text{макс}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\text{макс}}}} \right] = -p_k \quad (3. 69)$$

Из предельного наклона прямой $R_p = 1/(\omega C_p) = f(1/\sqrt{\omega})$ при очень высоких частотах $\omega \gg k$ по уравнению (2. 301) можно определить величину $\bar{c} \sqrt{D} n^2 / v^2$. Этот наклон κ равен

$$\kappa = \frac{\partial R_p}{\partial \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)} = \frac{\partial \left(\frac{1}{\omega C_p}\right)}{\partial \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)} = \frac{v^2 R T}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\bar{c} \sqrt{2D}} \quad (3. 70)$$

Зная n/v и D , можно определить концентрацию \bar{c} вещества S, реакции образования и превращения которого протекают медленно. Так как порядки величин n/v и D известны достоверно, то уравнение (3. 70) дает возможность оценивать по крайней мере порядок величины \bar{c} .

* S может быть веществом S_0 или S_B в реакции перехода, а также другим промежуточным веществом S_z .

Из зависимости приведенного в уравнении (3. 70) наклона κ от концентрации c_k , согласно § 108, получается

$$\left(\frac{\partial \lg \kappa}{\partial \lg c_k}\right)_{c_{j \neq k}} = -\frac{v_k - v'_k}{\nu} \quad (3. 71)$$

Следовательно, в принципе возможно раздельное определение величин p_k , $(v_k - v'_k)/\nu$ и \bar{c} . Все эти величины поддаются определению для всех веществ S_j построением логарифмических графиков зависимости $\lg R_{p, \text{ст}}$, $\lg (1/\omega C)_{\text{макс}}$, $\lg \omega_{\text{макс}}$ или $\lg \kappa$ от $\lg c_k$.

в) Торможение гетерогенной реакции

Признаком замедленной гетерогенной реакции является то, что графики зависимости R_p и $1/(\omega C_p)$ от $1/\sqrt{\omega}$ при очень больших частотах $\omega \gg k$ не линейны, как при наличии гомогенной реакции. По уравнениям (2. 317), омическая компонента пропорциональна $(1/\sqrt{\omega})^4$, а емкостная компонента пропорциональна $(1/\sqrt{\omega})^2$. Это означает, что емкость при $\omega \gg k$ принимает постоянное значение. Поэтому на рис. 95 емкостная компонента имеет линейную, а омическая компонента квадратичную зависимость при построении графика зависимости R_p и $1/(\omega C_p)$ от $1/\omega$.

Для определения порядков реакций и здесь существенна зависимость максимума $1/(\omega C_p)$ от концентрации. Величина максимума получается дифференцированием уравнений (2. 314) при учете уравнений (2. 316) и (2. 306):

$$\left(\frac{1}{\omega C_p}\right)_{\text{макс}} = \frac{1}{2} R_{p, \text{ст}} = \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{2 \bar{c} k} = \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{2 p v_0} \quad (3. 72)$$

и

$$\omega_{\text{макс}} = k = \frac{p v_0}{\bar{c}} \quad (3. 73)$$

Зависимости $R_{p, \text{ст}}$ и $[1/(\omega C_p)]_{\text{макс}}$ от концентрации получаются из уравнения (3. 72) с помощью (2. 272) (ср. также § 108) для скорости реакции обмена v_0

$$\left(\frac{\partial \lg R_{p, \text{ст}}}{\partial \lg c_k}\right)_{c_{j \neq k}} = \left[\frac{\partial \lg \left(\frac{1}{\omega C_p}\right)_{\text{макс}}}{\partial \lg c_k} \right]_{c_{j \neq k}} = -p_k \quad (3. 74)$$

Для $\omega_{\text{макс}}$ из уравнения (3. 73) при учете концентрационной зависимости \bar{c} (по § 108) имеем

$$\left(\frac{\partial \lg \omega_{\text{макс}}}{\partial \lg c_k}\right)_{c_{j \neq k}} = p_k - \frac{v_k - v'_k}{\nu} \quad (3. 75)$$

И здесь предполагается, что все концентрации $c_{j \neq k}$ остаются постоянными, а изменяется только концентрация c_k вещества S_k . В другой серии опытов можно изменять концентрацию другого вещества, так что можно определить все p_j и $(v_k - v'_k)/v$.

Из величины предельного значения емкости реакции C_p при очень высоких частотах $\omega \gg k$ по уравнению (2. 3176)

$$C_p = \frac{n^2 F^2}{v^2 R T} \cdot \bar{c} \quad (3. 76)$$

при $\omega \gg k$

находится величина поверхностной концентрации \bar{c} . Зависимость C_p от концентрации (см. § 108) приводит к выражению для величины $(v_j - v'_j)/v$

$$\left(\frac{\partial \lg C_p}{\partial \lg c_k} \right)_{c_{j \neq k}} = \frac{v_k - v'_k}{v} \quad (3. 77)$$

Следовательно, при замедленной гетерогенной реакции также возможно раздельное определение порядков реакции, а также величин $(v_j - v'_j)/v$. Во всех этих рассуждениях предполагалось, что скорость рассматриваемой гетерогенной реакции может быть выражена через порядки реакции по уравнению (2. 271). Эти закономерности, вообще говоря, выполняются только при малых степенях покрытия поверхности электрода $\theta \ll 1$.

г) Торможение кристаллизации

Соотношения для замедленной гетерогенной реакции в полной мере могут быть перенесены на замедленную кристаллизацию. Различие заключается лишь в том, что здесь понятие порядка реакции p_j лишено смысла.

Импеданс кристаллизации Z_K на рис. 153 (гетерогенная реакция) представлен заштрихованным участком. Положение максимума $[1/(\omega C_K)]_{\text{макс}}$ по уравнениям (3. 72) и (3. 73) определяется величинами

$$\left(\frac{1}{\omega C_K} \right)_{\text{макс}} = \frac{1}{2} R_K, \text{ст} = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \frac{1}{2\nu_0} \quad (3. 78)$$

и

$$\omega_{\text{макс}} = k = \frac{\nu_0}{\epsilon_{\text{ад}}} \quad (3. 78a)$$

так как для ад-атома вещества S можно подставить величину $\nu = 1$ при валентности перехода $n = z$. Скорость обмена ν_0 ад-атомов, находящихся в местах роста, определяется уравнением (2. 365).

При очень высоких частотах $\omega \gg k = \omega_{\text{макс}}$ емкость кристаллизации принимает постоянное значение

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} C_K = \frac{z^2 F^2}{RT} \cdot \bar{c}_{\text{ад}} \quad (3.79)$$

из которого можно определить равновесную концентрацию ад-атомов $\bar{c}_{\text{ад}}$.

§ 111. Нахождение p_j по зависимости плотности тока от концентрации и времени при измерениях с включением

Определение порядков реакции измерениями с включением как в гальваностатических, так и в потенциостатических опытах возможно лишь в очень ограниченной степени. Этими методами из-за математических трудностей до настоящего времени удалось определить константы скорости реакции только для реакций первого порядка (см. § 73, 74, 82, 83, 101 и 102)*. Конечно, это могут быть также константы скорости реакций квазипервого порядка.

При гальваностатическом выполнении опытов благодаря зависимости переходного времени от плотности тока по уравнению (3.19) (см. § 101) особенно просто можно определить константу скорости k_j реакции первого порядка по величине $d(i\sqrt{\tau_p})/di$, если известна константа равновесия $K = \bar{c}/\bar{c}_j$, где \bar{c} и \bar{c}_j — концентрации веществ S и S_j , которые входят с первым или квазипервым порядком в выражение для скорости

$$v = k_j \cdot c_j \cdot (\xi, t) - kc \cdot (\xi, t) \quad (3.80)$$

по дифференциальному уравнению (2.538), описывающему ход реакции. Константу равновесия можно определить из предельных значений $i\sqrt{\tau_p}$ при $i \rightarrow 0$ и $i \rightarrow \infty$ по уравнению (3.22).

Величины k_j и K могут еще зависеть от концентраций $\bar{c}_{i \neq j}$ остальных веществ $S_{i \neq j}$. Поэтому в общем виде

$$\bar{c} = K^* \cdot \bar{c}_j \cdot \prod_{i \neq j} \bar{c}_i^{(v_i - v'_i)/v} \quad (3.81)$$

где v_i — стехиометрический коэффициент вещества S_i суммарной электродной реакции; v или v'_i — стехиометрические коэффициенты веществ S и S_i стадии электродной реакции (см. сноску на стр. 479).

* В полярографии (следовательно, в потенциостатическом методе) Коутецкий и Корыта³⁸ смогли рассмотреть также некоторые реакции второго порядка.

Отсюда

$$K = \frac{\bar{c}}{c_j} = K^* \cdot \prod_{i \neq j} \bar{c}_i^{-\nu_i - \nu'_i} / \nu \quad (3.82)$$

Далее из уравнений (3.81) и (3.82) для веществ S_j можно принять, что $(\nu_j - \nu'_j)/\nu = 1$, если соблюдается уравнение для скорости (3.80)*. Для k_j нужно использовать уравнение (3.23).

Порядки химических реакций p_i можно определить из зависимости констант скоростей k_j квазипервого порядка, определяемых уравнением (3.19) с помощью уравнения (3.22), от концентраций $\bar{c}_{i \neq j}$. Если изменять только одну концентрацию \bar{c}_k из концентраций \bar{c}_i , а все остальные концентрации $\bar{c}_{j \neq k}$ поддерживать постоянными, то порядок реакции p_k определится как

$$\left(\frac{\partial \lg k_j}{\partial \lg \bar{c}_k} \right)_{c_{i \neq k}} = p_k \quad (3.83)$$

Одновременно из получающейся при этом зависимости константы $K = \bar{c}/c_j$ по уравнению

$$\left(\frac{\partial \lg K}{\partial \lg \bar{c}_k} \right)_{c_{i \neq k}} = \frac{\nu_k - \nu'_k}{\nu} \quad (3.84)$$

можно определить коэффициент $(\nu_k - \nu'_k)/\nu$. Порядок реакции p по веществу S предположительно равен единице.

Если константа скорости k_j не может быть выражена через порядки реакции p_i по уравнению (3.23), так как она зависит от \bar{c}_i более сложным образом, то эта зависимость также может быть выявлена нахождением зависимости k_j от \bar{c}_i . Напротив, зависимость K всегда должна описываться целочисленными ν_k , ν'_k и ν в уравнении (3.84).

С ростом плотности тока i для замедленной реакции (любого порядка) величина $i\sqrt{\tau_p}$ всегда уменьшается, стремясь к постоянному конечному значению, из которого можно определить $\bar{c}\sqrt{D}$ вещества S . Если коэффициент диффузии D известен, то \bar{c} можно определить экспериментально. По уравнению (2.542) предельное значение $i\sqrt{V\tau_p}$ равно

$$\lim_{i \rightarrow \infty} i\sqrt{V\tau_p} = -\frac{n}{\nu} \cdot F \cdot \frac{V\sqrt{D}\pi}{2} \cdot \bar{c} \quad (3.85)$$

$$\frac{n}{\nu} = \frac{n}{\nu_k} \cdot \frac{\nu_k}{\nu}$$

* Это условие в математическом смысле необходимо, но недостаточно, так как оно говорит лишь, что порядки реакций по веществам S и S_j в уравнении (3.80) одинаковы.

и по уравнению (2. 183) оно соответствует переходному времени вещества S с концентрацией \bar{c} для одной только диффузии.

При плотностях тока i , при которых это предельное значение практически достигается, переходные времена уже настолько малы, что толщина диффузионного слоя $\delta_d \approx \sqrt{2D\tau_p} \ll \delta_p$. Тогда влиянием предшествующей реакции в этом тонком слое в течение короткого переходного времени τ_p можно пренебречь. Вследствие этого величина предельного значения $\lim_{i \rightarrow \infty} (i\sqrt{\tau_p})$ не зависит от скорости и кинетики предшествующей реакции, как это следует из уравнения (3. 85).

Из зависимости предельного значения от концентрации можно найти коэффициент $(v_k - v'_k)/v$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \lg \bar{c}_k} \cdot \lg \left(\lim_{i \rightarrow \infty} i\sqrt{\tau_p} \right) \right]_{c_{j \neq k}} = \frac{v_k - v'_k}{v} \quad (3. 86)$$

Уравнение (3. 86) представляет собой уравнение (3. 84) только в другом виде. Существенно то, что оба эти уравнения не зависят от кинетики реакции. В частности, для v в уравнениях (3. 80) и (3. 19) не требуется ограничение, по которому реакции должны быть первого или квазипервого порядка. Поэтому уравнения (3. 84) и (3. 86) более общи, чем (3. 83).

ВЫЯВЛЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ

§ 112. Выявление кинетики реакции по порядкам электрохимических реакций

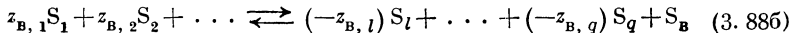
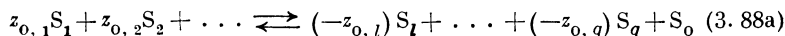
Знание порядков электрохимических реакций $z_{0,j}$ и $z_{B,j}$ всех веществ S_j , присутствующих в электролите независимо одно от другого, дает возможность, по Феттеру³⁹, однозначно *определить суммарные химические формулы* веществ S_0 и S_B реакции перехода. Этими величинами $z_{0,j}$ и $z_{B,j}$ выявляется закон действия масс предшествующего равновесия (см. ур. 2. 29а, б)

$$K_0 = c_0 \cdot \prod c_j^{-z_{0,j}} \quad (3. 87а)$$

или

$$K_B = c_B \cdot \prod c_j^{-z_{B,j}} \quad (3. 87б)$$

Только величина константы равновесия неизвестна. Этими равновесиями определяются уравнения реакций для суммарного предшествующего процесса, а именно уравнения (2. 27а, б)



Из уравнений (3. 88а, б) непосредственно получаются суммарные химические формулы веществ S_o и S_B :

$$S_o = z_{o,1}S_1 + z_{o,2}S_2 + \dots + z_{o,q}S_q = \sum z_{o,j}S_j \quad (3. 89a)$$

и

$$S_B = z_{B,1}S_1 + z_{B,2}S_2 + \dots + z_{B,q}S_q = \sum z_{B,j}S_j \quad (3. 89б)$$

Эти уравнения для S_o и S_B получаются в отсутствие численных значений констант равновесия K_o и K_B . Необходимо учитывать знаки порядками электрохимических реакций. Для пояснения уравнений (3. 89) необходимо еще привести несколько примеров*.

Для окислительно-восстановительного электрода Mn^{4+}/Mn^{3+} с суммарной электродной реакцией $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+} + e^-$ ($v_3 = -1$, $v_4 = +1$) Феттер и Манеке⁴⁰ нашли следующие порядки электрохимических реакций: $z_{o,4} = 0$; $z_{o,3} = +1$; $z_{B,4} = -1$; $z_{B,3} = +2$. Отсюда по уравнению (3. 89) для S_o и S_B следует:

$$S_o = 0 Mn^{4+} + 1 Mn^{3+} = Mn^{3+}$$

$$S_B = -1 Mn^{4+} + 2 Mn^{3+} = (2Mn - 1Mn)^{(2 \cdot 3 - 4)+} = Mn^{2+}$$

Для окислительно-восстановительного электрода I_2/I^- с суммарной электродной реакцией $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$ ($v_1 = -3$, $v_3 = +1$) Феттер⁴¹ нашел следующие порядки электрохимической реакции:

$$z_{o,3} = +1/2, \quad z_{o,1} = -1/2, \quad z_{B,3} = 0, \quad z_{B,1} = +1$$

По уравнению (3. 89)

$$S_o = \frac{1}{2} I_3^- + \frac{1}{2} I^- = \left(\frac{3}{2} I - \frac{1}{2} I \right)^{(1/2 - 1/2)} = I$$

$$S_B = 0 I_3^- + 1 I^- = I^-$$

Феттеру⁴² удалось определить порядки электрохимической реакции окислительно-восстановительного электрода хинон/гидрохинон с суммарной электродной реакцией $H_2Q \rightleftharpoons Q + 2H^+ + 2e^-$ (Q — хинон, H_2Q — гидрохинон; $v_1 = v_Q = +1$, $v_2 = v_{H_2Q} = -1$, $v_3 = v_{H^+} = 2$ при $n = 2$). При $pH > 6$ $z_{o,1} = +1$; $z_{o,2} = 0$; $z_{o,3} = 0$; $z_{B,1} = 0$; $z_{B,2} = +1$; $z_{B,3} = -1$. Отсюда по уравнению (3. 89)

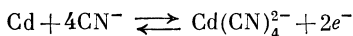
$$S_o = 1Q + 0 H_2Q + 0 H^+ = \underset{\text{хинон}}{Q}$$

$$S_B = 0 Q + 1 H_2Q - 1 H^+ = \underset{\text{анион гидрохинона}}{HQ^-}$$

* В экспериментальной части будут и другие примеры.

Так как здесь протекают две последовательные реакции перехода, то в данном случае S_0 и S_B различаются больше, чем на 1 электрон.

Наконец, можно рассмотреть еще пример электрода металл/ион металла, изученный Геришером⁴³. На электроде амальгама кадмия/цианид кадмия протекает суммарная электродная реакция



$$v_1 = v_{\text{Cd}} = -1, \quad v_2 = v_{\text{CN}^-} = -4, \quad v_3 = v_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = +1$$

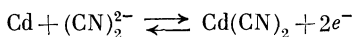
при $n = 2$. Из измерений Геришера⁴³ по уравнению (3.54) для малых концентраций цианида и $z = 2$ порядки электрохимической реакции получаются равными $z_{0,2} = -2$, $z_{0,3} = +1$, $z_{B,2} = +2$, $z_{B,3} = 0$, $z_{M,1} = +1$, если принять, что $z_{0,1}$, $z_{B,1}$ и $z_{M,2}$, $z_{M,3} = 0$. Отсюда

$$S_0 = 1\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} - 2\text{CN}^- = \text{Cd}(\text{CN})_2$$

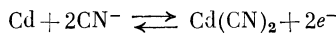
$$S_B = 2\text{CN}^- + 0\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} = (\text{CN})_2^{2-}$$

$$S_M = \text{Cd}(\text{Hg})_x$$

так что реакция перехода



или



Если таким образом может быть определена реакция перехода, то вообще выясняется вся последовательность реакций, и одна задача электрохимической кинетики разрешается.

§ 113. Выявление кинетики реакции по порядкам химических реакций

Методами, описанными в § 108—111, можно определить порядки реакций p_j^* и p^{**} , а также соотношения стехиометрических коэффициентов v_j/v и концентрации \bar{c} вещества S.

По всем порядкам химических реакций p_j и p можно определить механизм электродной реакции. Однако найти общее правило выявления механизма электродной реакции по порядкам трудно. Поскольку, однако, число веществ S, которые необходимо учесть, никогда не бывает очень большим, то найденные порядки реакций p_j и p , как и при выяснении механизма чисто химических

* По веществу S_j при образовании S.

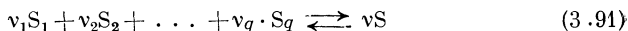
** По веществу S при исчезновении S.

реакций, едва ли могут привести к неоднозначному заключению относительно механизма.

Из соотношения стехиометрических коэффициентов ν_j/ν , которые могут быть определены методами с использованием переменного тока и методами с включением, можно однозначно определить химическую суммарную формулу вещества S так же, как это возможно для веществ S₀ и S_B с помощью порядков электрохимической реакции. Если известны отношения ν_j/ν для всех веществ S_j в электролите, то и здесь будет известен закон действия масс между S и всеми S_j:

$$\bar{c}^{\nu} = K \cdot \prod c_j^{\nu_j} \quad (3.90)$$

до значений констант равновесия K. Из этого равновесия вытекает суммарная химическая реакция



Из суммарной реакции выводится *суммарная химическая формула вещества S*:

$$S = \sum \frac{\nu_j}{\nu} \cdot S_j \quad (3.92)$$

По величине \bar{c} , которая может быть приближенно определена измерениями с переменным током или с включением, можно определить, кроме того, величину константы равновесия (K) в уравнении (3.90).

Зная порядки химических реакций p_j и p и стехиометрические коэффициенты ν_j/ν , можно только выявить замедленную стадию химической реакции, включая определение вещества S. При этом стадия электродной реакции, по которой вещество S превращается электрохимически, может быть понята только в целом. При чистом перенапряжении реакции эта стадия электродной реакции рассматривается так, как если бы она находилась в равновесии. Вследствие этого из перенапряжения реакции ничего нельзя узнать о последовательности реакций в этой стадии суммарной электродной реакции. Поэтому для выявления механизма стадии электродной реакции необходимо определение порядков электрохимической реакции, которые могут быть установлены только из перенапряжения перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., Traud W., Z. Elektrochem., 44, 391 (1938).
2. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 121 (1951); 56, 931 (1952).
3. Vielstich W., Jahn D., Z. Elektrochem., 64, 43 (1960).
4. Фрумкин А. Н., Айказян Э. А., ДАН СССР, 100, 315 (1955).
5. Vetter K. J., Z. Naturforsch., 7a, 328 (1952); 8a, 823 (1953).

6. Falk G., Lange E., Z. Elektrochem., 54, 132 (1950); Z. Naturforsch., 1, 388 (1946).
- Falk G., Krieg M., Lange E., Z. Elektrochem., 55, 396 (1951).
7. Schuldiner S., White R. E., J. Electrochem. Soc., 97, 433 (1950).
- Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 99, 488 (1952).
8. Piontelli R., Bertocci U., Bianchi G., Guerci C., Poli G., Z. Elektrochem., 58, 86 (1954).
9. Lorenz W., Z. Elektrochem., 58, 912 (1954).
10. Fischer H., Seipt M., Morlock G., Z. Elektrochem., 59, 440 (1955).
11. Gerischer H., Z. Elektrochem., 62, 256 (1958).
12. Arnold K., Vetter K. J., Z. Elektrochem., 64, 407 (1960).
13. Berzins T., Delahay P., J. Am. Chem. Soc., 77, 6448 (1955); Z. Elektrochem., 59, 792 (1955).
14. Hickling A., Trans. Faraday Soc., 33, 1540 (1937).
15. Lange E., Proc. CITCE, Mailand, 1950, 2, 391 (1951).
16. Breiter M., Guggenberger Th., Z. Electrochem., 60, 594 (1956).
17. Remick A. E., McCormick H. W., J. Electrochem. Soc., 102, 534 (1955).
18. Gerischer H., Z. phys. Chem., 198, 286 (1951); 201, 55 (1952).
19. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 199, 300 (1952).
20. Gerischer H., Z. Elektrochem., 59, 604 (1955).
21. Delahay P., Mattax C. C., J. Am. Chem. Soc., 76, 874 (1954).
- Delahay P., Mattax C. C., Berzins T., J. Am. Chem. Soc., 76, 5319 (1954).
22. Delahay P., Berzins T., J. Am. Chem. Soc., 75, 2486 (1953).
23. Delahay P., Disc. Faraday Soc., 17, 205 (1954).
24. Hickling A., Trans. Faraday Soc., 38, 27 (1942).
25. Hodgkin A. L., Huxlay A. F., Katz B., Arch. Sci. physiol., 3, 129 (1945); J. Physiology, 116, 424 (1952).
- Schoen J., Staubach K. E., Regelungstechnik, 2, 157 (1954).
- Vielstich W., Gerischer H., Z. physik. Chem. (N. F.), 4, 10 (1955).
- Gerischer H., Staubach K. E., Z. Elektrochem., 61, 789 (1957).
- Breiter M., Will F. G., Z. Elektrochem., 61, 1177 (1957); Wenking H., не опубликовано.
- Fleischmann M., Thirsk H. R., Trans. Faraday Soc., 51, 71 (1955).
26. Gerischer H., Vielstich W., Z. phys. Chem. (N. F.), 3, 16 (1955).
27. Делахей П., Новые приборы и методы в электрохимии, Издательство, 1957, стр. 94.
28. Gerischer H., Krause M., Z. phys. Chem. (N. F.), 10, 264 (1957).
29. Barker G. C., Anal. chim. acta, 18, 118 (1958); Doss K. S. G., Proc. Indian Acad. Sci., 34, 263 (1951); 35, 45 (1952).
30. Gierst L. E., Juliard A. L., J. Phys. Chem., 57, 701 (1953).
31. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 194, 284 (1950); Z. Elektrochem., 55, 121 (1951).
- Vetter K. J., Manecke G., Z. phys. Chem., 195, 270 (1950).
32. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 59, 596 (1955).
33. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 121 (1951). Этот прием применялся уже Феттером и Манеке^{34, 40} и Феттером³¹. См. также³². Для

- специальных случаев Парсонс также предложил аналогичные уравнения [Parsons R., Trans. Faraday Soc., 47, 1332 (1951)].
34. Vetter K. J., Manecke G., Z. phys. Chem., 195, 271, 337 (1950).
Vetter K. J., Z. phys. Chem., 196, 360 (1951); Z. Elektrochem., 56, 797 (1952).
Vetter K. J., Otto D., Z. Elektrochem., 60, 1072 (1956).
Vetter K. J., Thiemke G., Z. Elektrochem., 64, 805 (1960).
 35. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 194, 284 (1950); Z. Elektrochem., 55, 121 (1951).
 36. Vetter K. J., Manecke G., Z. phys. Chem., 195, 270, 337 (1950).
Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 121 (1951).
 37. Gerischer H., Z. Elektrochem., 57, 604 (1953); Z. phys. Chem., 202, 292 (1953).
 38. Koutecky J., Koryta J., Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 845 (1954); Chem. listy, 48, 996 (1954).
 39. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 121 (1951); 59, 596 (1955).
 40. Vetter K. J., Manecke G., Z. phys. Chem., 195, 337 (1950).
 41. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 199, 285 (1952).
 42. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 56, 797 (1952).
 43. Gerischer H., Z. Elektrochem., 57, 604 (1953).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В изложении экспериментальных данных особое внимание уделено исследованию кинетики электродных процессов. Систематизация по различным методам исследования оказалась невозможной. Примеры различных методов и закономерностей для различных электродов размещены по всей главе.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Хотя сведения о перенапряжении, способствовавшие развитию теоретической электрохимии, были даны в начале книги на примере водородного электрода, необходимо начать рассмотрение с гораздо более простых окислительно-восстановительных электродов. Именно водородный и кислородный электроды, которые экспериментально изучены очень подробно, проявляют очень сложные закономерности, так что целесообразно, вопреки историческому развитию электрохимии, эти два электрода обсудить в конце данного раздела.

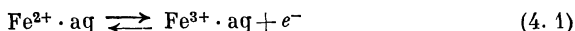
В разделе *А* последовательность рассмотрения окислительно-восстановительных электродов в известной степени произвольна. Электроды с более простыми закономерностями и с более ясной и простой кинетикой реакций рассматриваются ранее более сложных.

А. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ЗА ИСКЛЮЧЕНИЕМ ВОДОРОДНОГО И КИСЛОРОДНОГО

§ 114. Электрод $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Электрод $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ является прототипом простого окислительно-восстановительного электрода. Механизм реакции этого электрода прост. Измерениями перенапряжения методами, осно-

ванными на постоянном токе, Геришер¹ и Левартович² показали, что этому электроду соответствует реакция перехода



т. е. реакция перехода совпадает с суммарной электродной реакцией.

Для зависимости плотности тока обмена i_0 от потенциала $\varepsilon_{0,h}$ в полупологарифмической системе координат Геришер нашел прямые, воспроизведенные на рис. 154, которые подтверждают уравнение (3.57) Феттера и Манеке³. Плотности тока обмена определялись из сопротивления поляризации при постоянном токе $R_{пол.}$ Диффузионной частью $R_{пол.}$, как это видно по величинам предельных токов, можно пренебречь, так что нужно учитывать только сопротивление перехода $R_{п} = RT/Fi_0$ по уравнению (2.74) с $z = 1$.

Из наклона прямой 2 на рис. 154 по уравнению (3.57) (изменяется S_k , т. е. Fe^{3+}) при $z/n = 1$ следует

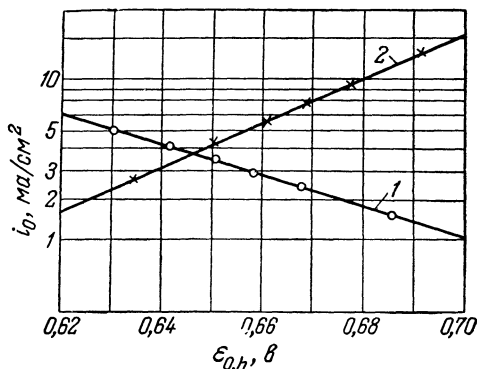


Рис. 154. Зависимость плотности тока обмена i_0 от равновесного потенциала $\varepsilon_{0,h}$ окислительно-восстановительного электрода Fe^{3+}/Fe^{2+} в 1M H_2SO_4 на Pt (по Геришеру¹):

1 — $[Fe^{3+}] = const = 8,6 \cdot 10^{-3} M$, $[Fe^{2+}]$ — переменная; 2 — $[Fe^{2+}] = const = 10^{-2} M$.

$$\alpha + \frac{z_{B,3}}{v_3} = \alpha + \frac{z_{O,3}}{v_3} - 1 = +0,58 \pm 0,02 \quad (4.2)$$

а из прямой 1 (изменяется $S_k - Fe^{2+}$)

$$\alpha + \frac{z_{B,2}}{v_2} = \alpha + \frac{z_{O,2}}{v_2} - 1 = -0,42 \pm 0,02 \quad (4.3)$$

Так как стехиометрические коэффициенты суммарной электродной реакции $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- v_3 = +1$ для Fe^{3+} и $v_2 = -1$ для Fe^{2+} , $n = 1$ и определенное Геришером¹ при высоких перенапряжениях $\alpha = 0,58$, то порядки реакции равны

$$z_{O,3} = +1 \quad z_{B,3} = 0 \quad (Fe^{3+}) \quad (4.4)$$

$$z_{O,2} = 0 \quad z_{B,2} = +1 \quad (Fe^{2+})$$

Из этих порядков электрохимической реакции и получается реакция перехода (4. 1), которая совпадает с суммарной электродной реакцией.

Ожидаемая пропорциональность между плотностью тока обмена и концентрацией проявляется при изменении общей концентрации и сохранении постоянным отношения концентраций c_3/c_2 .

Левартович ² исследовал зависимость общих анодных и катодных кривых постоянный ток — напряжение от концентрации. При этом анодная плотность тока оказалась пропорциональной концентрации Fe^{2+} и не зависящей от концентрации Fe^{3+} . Напротив, катодная плотность тока пропорциональна концентрации Fe^{3+} и не зависит от концентрации Fe^{2+} . Отсюда по уравнениям (3. 49) (см. § 106) были получены порядки электрохимической реакции (4. 4).

Учет обратной реакции при низких перенапряжениях и влияния диффузии при более высоких плотностях тока позволил Левартовичу ⁴ и Петроцелли и Паолуцци ⁵ подтвердить уравнение

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{д, 2}} \right) \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} - \left(1 - \frac{i}{i_{д, 3}} \right) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \varepsilon} \right] \quad (4. 5)$$

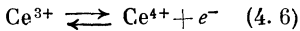
которое вытекает из уравнений (2. 505) и (2. 92). Для коэффициента перехода α в согласии с данными Герिशера ¹ найдено $\alpha = 0,52^4$ и $\alpha = 0,5 \div 0,6^5$.

Константа скорости $k = i_0/F\bar{c}$, найденная Рэндлсом и Сомертоном ⁶ из перенапряжения при переменном токе в 1 M растворе $HClO_4$ на платине, хорошо совпадает с величинами, полученными Герिशером ¹.

Правильность теоретического рассмотрения процесса диффузии, по Санду ⁷, удалось подтвердить Караогланову ⁸ на примере окислительно-восстановительного электрода Fe^{3+}/Fe^{2+} на гладкой и платинированной платине. Для переходного времени τ [см. ур. (2. 183)], которое проходит после включения постоянной плотности тока i (гальваностатические условия опыта) до того момента, когда концентрация исчезающего вещества не станет равной нулю $c(\tau) = 0$, Караогланов нашел величину, согласующуюся с теоретическим соотношением $i\sqrt{\tau} = \text{const}$ как для анодного (τ_2 для Fe^{2+}), так и для катодного токов (τ_3 для Fe^{3+}), причем эта величина не зависит от плотности тока i и пропорциональна концентрации Fe^{2+} (анодный) или Fe^{3+} (катодный процесс).

§ 115. Электрод Ce^{4+}/Ce^{3+}

Простыми свойствами обладает также окислительно-восстановительный электрод Ce^{4+}/Ce^{3+} , суммарная электродная реакция которого совпадает с реакцией перехода



установленной Феттером⁹. На рис. 155 и 156 приведены кривые постоянного тока — потенциал в 1 н. растворе H_2SO_4 на платине, измеренные Феттером для различных концентраций Ce^{4+} и Ce^{3+} . Анодная предельная плотность тока диффузии ($i_{д, з}$), зависящая от интенсивности перемешивания электролита, пропорциональна концентрации Ce^{3+} (c_3), а катодная — концентрации Ce^{4+} (c_4), причем эти величины не зависят от концентрации другого вещества. Поэтому имеет место простая диффузия (см. § 58), не осложненная никаким равновесием, так что для изменения концентрации вблизи поверхности электрода справедливо уравнение (2.92) $c_j/c_j = 1 - i/i_{д, j}$. Однако при более высоких потенциалах особенно при низких плотностях тока * возникает осложнение,

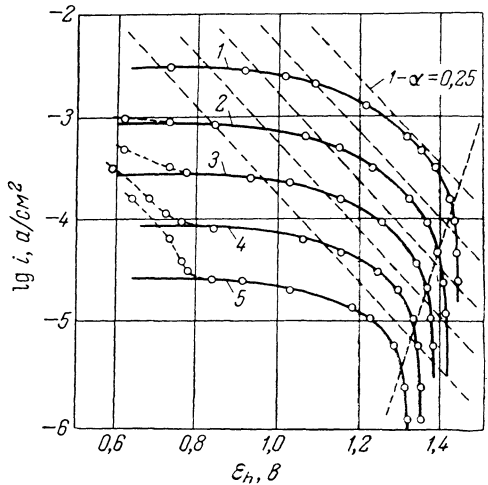


Рис. 155. Зависимость катодного перенапряжения на окислительно-восстановительном электроде Ce^{4+}/Ce^{3+} в 1 н. H_2SO_4 на Pt при 25° С и перемешивании (1000 об/мин) при $c_3 = 10^{-2}$ М от плотности тока и концентрации Ce^{4+} (по Феттеру⁹):
1 — $[Ce^{4+}] = 10^{-2}$ М; 2 — $3 \cdot 10^{-3}$ М; 3 — 10^{-3} М; 4 — $3 \cdot 10^{-4}$ М; 5 — 10^{-4} М.

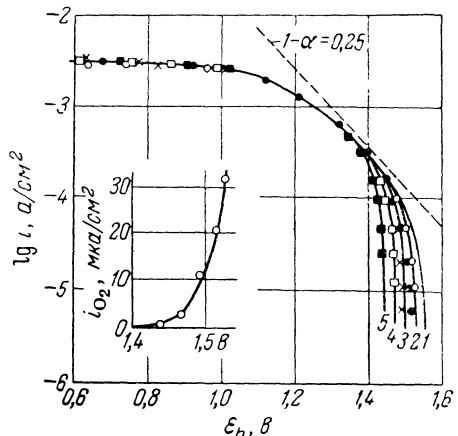


Рис. 156. Зависимость катодного перенапряжения на окислительно-восстановительном электроде Ce^{4+}/Ce^{3+} на Pt в 1 н. H_2SO_4 при 25° С и перемешивании (1000 об/мин) при $[Ce^{4+}] = 10^{-2}$ М от плотности тока i и концентрации Ce^{3+} (по Феттеру⁹):
1 — $[Ce^{3+}] = 10^{-4}$ М; 2 — $3 \cdot 10^{-4}$ М; 3 — 10^{-3} М; 4 — $3 \cdot 10^{-3}$ М; 5 — 10^{-2} М.

* Следовательно, вблизи равновесного потенциала.

которое, согласно § 176, связано с параллельным протеканием другой электродной реакции (образование смешанного потенциала). В этих условиях происходит анодное выделение кислорода, что отображено на рис. 156.

Изображенные на рис. 155 и 156 кривые соответствуют уравнению

$$i = k_3 \bar{c}_3 \left(1 - \frac{i}{i_{д,3}}\right) \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} - k_4 \bar{c}_4 \left(1 - \frac{i}{i_{д,4}}\right) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \varepsilon} \quad (4.7)$$

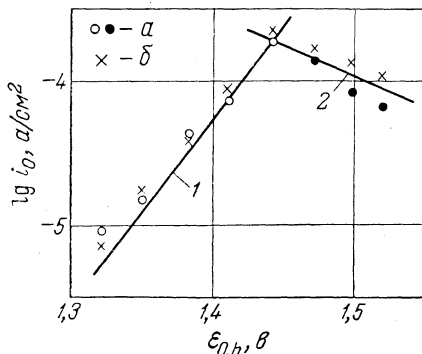


Рис. 157. Зависимость плотности тока обмена окислительно-восстановительного электрода Se^{4+}/Se^{3+} на Pt в 1 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ от равновесного потенциала $\varepsilon_{0,h}$ при изменении концентрации Se^{4+} и Se^{3+} (по Феттеру ⁹):

1 — $[Se^{4+}]$ — переменная, $[Se^{3+}] = 10^{-2} M$, наклон прямой $\alpha + \frac{z_{B,4}}{v_4} \cdot \frac{n}{z} = 0,75$; 2 — $[Se^{3+}]$ — переменная, $[Se^{4+}] = 10^{-2} M$, наклон прямой — 0,25; а — i_0 вычислены из $R_{п} = R_{пол} - R_{д}$; б — i_0 получены обработкой общих кривых ε (i).

которое получается из уравнений (2. 505), (2. 92) и (2. 14) *. Штриховыми линиями показаны катодные составляющие плотности тока так, как если бы обеднения по Se^{4+} не было. Следовательно, общее перенапряжение состоит из перенапряжений перехода и диффузии. Отсюда можно видеть, что скорость реакции перехода в катодном направлении пропорциональна концентрации Se^{4+} (см. рис. 155) и не зависит от концентрации Se^{3+} (см. рис. 156). Для порядков электрохимической реакции получается [см. ур. (3. 49)] $z_{0,4} = +1$ и $z_{0,3} = 0$. Аналогичные кривые ток — напряжение, правда без систематического исследования зависимости от концентрации, были получены Петроцелли и Паолуцци ⁵ и Левартовичем ^{2, 4}.

На рис. 157 представлена зависимость плотности тока обмена i_0 от концентраций Se^{4+} и Se^{3+} . Величины i_0 , обозначенные кружочками, были определены по уравнению (2. 74) из сопротивления перехода $R_{п} = RT/zFi_0$, которое находится вычитанием сопротивления диффузии $R_{д}$ [см. ур. (2. 164)] по уравнению (2. 517) из сопротивления поляризации $R_{пол} = (d\eta/di)_{\eta=0}$. Крестиками

* $i_{д,3} > 0$ — анодная и $i_{д,4} < 0$ — катодная предельные плотности тока диффузии.

показаны плотности тока обмена, полученные обработкой общих кривых плотность тока — потенциал по рис. 155 и 156.

Из наклона прямых на рис. 157 по уравнению (3.57) при $z = n = 1$ получается

$$\begin{aligned} \alpha + \frac{z_{B,4}}{v_4} &= \alpha + \frac{z_{O,4}}{v_4} - 1 = +0,75 \quad (S_k - Ce^{4+}) \\ \alpha + \frac{z_{B,3}}{v_3} &= \alpha + \frac{z_{O,3}}{v_3} - 1 = -0,25 \quad (S_k - Ce^{3+}) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Поскольку стехиометрические коэффициенты суммарной электродной реакции $v_4 = +1$ и $v_3 = -1$ при $n = 1$, а опытное значение коэффициента перехода $\alpha = 0,75$, то, согласно Феттеру *, порядки электрохимической реакции равны

$$\begin{aligned} z_{O,4} &= +1, & z_{B,4} &= 0 \quad (Ce^{4+}) \\ z_{O,3} &= 0, & z_{B,3} &= +1 \quad (Ce^{3+}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Из этих порядков реакции вытекает реакция перехода (4.6).

§ 116. Электрод Mn^{3+}/Mn^{2+}

Окислительно-восстановительный электрод Mn^{3+}/Mn^{2+} с нормальным потенциалом ^{3,10} $E_0 = +1,488$ в также обнаруживает очень простую кинетику. Реакция перехода



одновременно является также суммарной электродной реакцией, что установили Феттер и Манеке ³ по зависимости кривых постоянного тока — напряжение на платине в 15 н. растворе H_2SO_4 ** от концентрации. На рис. 158 показана зависимость потенциала от плотности тока и концентраций Mn^{3+} и Mn^{2+} . Наблюдаемая предельная плотность тока, как показывает зависимость его от интенсивности перемешивания электролита, является предельной плотностью тока только диффузии i_D (см. § 92), величина которой пропорциональна концентрации Mn^{3+} (c_3) и не зависит от концентрации Mn^{2+} (c_2).

* Петроцелли, Паолуцци ⁵ и Левартович ^{2,4} нашли коэффициент перехода $\alpha = 0,65$ и $0,60$, т. е. также существенно превышающий $0,5$.

** Только в сильно кислом растворе гидролиз ионов Mn^{3+} и особенно находящихся в равновесии ионов Mn^{4+} подавлен достаточно.

Из формы кривой ток — напряжение следует, что перенапряжение перехода и диффузии проявляются одновременно. Кривые, изображенные на рис. 158, соответствуют функции [ур. (2. 505) с ур. (2. 92) и (2. 14)].

$$i = k_2 \bar{c}_2 \left(1 - \frac{i}{i_{д,2}}\right) e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} - k_3 \bar{c}_3 \left(1 - \frac{i}{i_{д,3}}\right) e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \varepsilon} \quad (4. 11)$$

Прямые на рис. 158 представляют собой катодные составляющие плотности тока i_- , как если бы обеднения по Mn^{3+} благодаря замедленности диффузии и влияния обратной реакции не было. Из рис. 158 и уравнения (4. 11) следует, что скорость катодной реакции перехода пропорциональна c_3 и не зависит от c_2 . Поэтому порядки электрохимической реакции равны $z_{0,3} = +1$ и $z_{0,2} = 0$ [см. ур. (3. 49)].

Из сопротивления поляризации $R_{пол} = (d\eta/di)_{\eta=0}$ при учете сопротивления диффузии [см. ур. (2. 164) и (2. 74)] определяется плотность тока обмена i_0 , зависимость которой

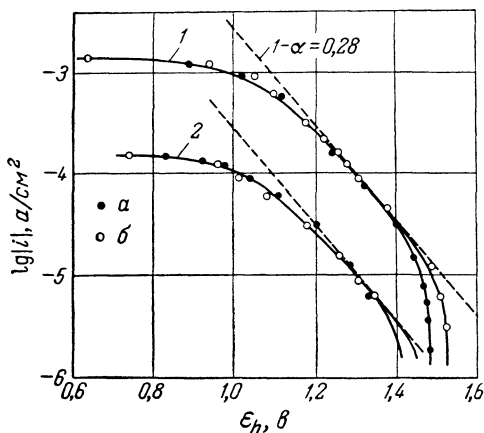


Рис. 158. Зависимость катодных кривых постоянный ток — напряжение окислительно-восстановительного электрода Mn^{3+}/Mn^{2+} на Pt в 15 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ и перемешивании (1000 об/мин) от концентрации Mn^{3+} и Mn^{2+} (по Феттеру и Манеке 3):

1 — $[Mn^{3+}] = 10^{-2} M$, 2 — $[Mn^{3+}] = 10^{-3} M$;
а — $[Mn^{2+}] = 10^{-2} M$, б — $[Mn^{2+}] = 10^{-3} M$.

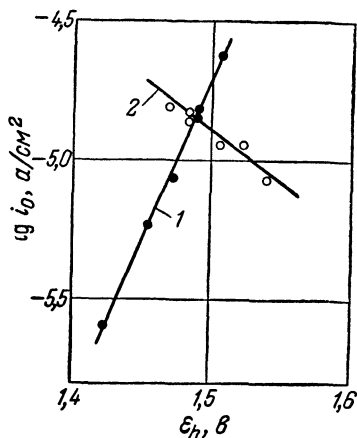


Рис. 159. Зависимость плотности тока обмена i_0 окислительно-восстановительного электрода Mn^{3+}/Mn^{2+} на Pt в 15 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ от равновесного потенциала $\varepsilon_0, в$ при переменной концентрации Mn^{3+} и Mn^{2+} (по Феттеру и Манеке 3):

1 — $[Mn^{2+}] = const$, наклон прямой равен 0,71, 2 — $[Mn^{3+}] = const$, наклон прямой равен 0,23.

от концентрации показана на рис. 159. Из наклона прямых при $z = n = 1$

$$\alpha + \frac{z_{B,3}}{\nu_3} = \alpha + \frac{z_{O,3}}{\nu_3} - 1 = +0,71 \quad (S_k - Mn^{3+}) \quad (4.12)$$

$$\alpha + \frac{z_{B,2}}{\nu_2} = \alpha + \frac{z_{O,2}}{\nu_2} - 1 = -0,23 \quad (S_k - Mn^{2+})$$

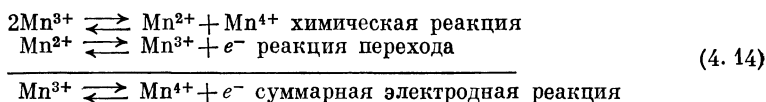
причем коэффициент перехода $\alpha = 0,72$ из рис. 158, а стехиометрические коэффициенты $\nu_3 = +1$ и $\nu_2 = -1$. Для порядков электрохимической реакции получаем:

$$\begin{aligned} z_{O,3} &= +1, & z_{B,3} &= 0 \\ z_{O,2} &= 0, & z_{B,2} &= +1 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Из этих величин и следует приведенная реакция перехода.

§ 117. Электрод Mn^{4+}/Mn^{3+}

В отличие от уже рассмотренных окислительно-восстановительных электродов электрод Mn^{4+}/Mn^{3+} , несмотря на простоту суммарной электродной реакции $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+} + e^-$ обнаруживает более сложное поведение. Механизм реакций этого электрода с нормальным потенциалом^{10, 11} $E_0 = +1,625$ в, установленный Феттером и Манеке¹¹ по зависимости перенапряжения от концентрации, описывается следующими уравнениями:



Благодаря быстро устанавливающемуся равновесию $2Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + Mn^{4+}$ диффузионные процессы при уменьшающейся концентрации Mn^{3+} существенно осложняются. В § 57 этот специальный случай уже был детально разобран и были приведены функции $c_3(i)/\bar{c}_3$ и $\bar{c}_4(i)/c_4$. Установленную на опыте зависимость предельной плотности тока (в $ma \cdot cm^{-2}$) диффузии от концентрации $i_d = 137 \bar{c}_3 + 228 \bar{c}_4$ также нужно объяснять этим предшествующим равновесием.

Из измеренного перенапряжения следует, что помимо вычисляемого перенапряжения диффузии возникает еще большее перенапряжение перехода, которое и дает возможность выяснить механизм реакций.

На рис. 160 показано, что катодная реакция перехода не зависит от концентрации Mn^{4+} . Однако концентрация Mn^{3+} $c_3(i)$

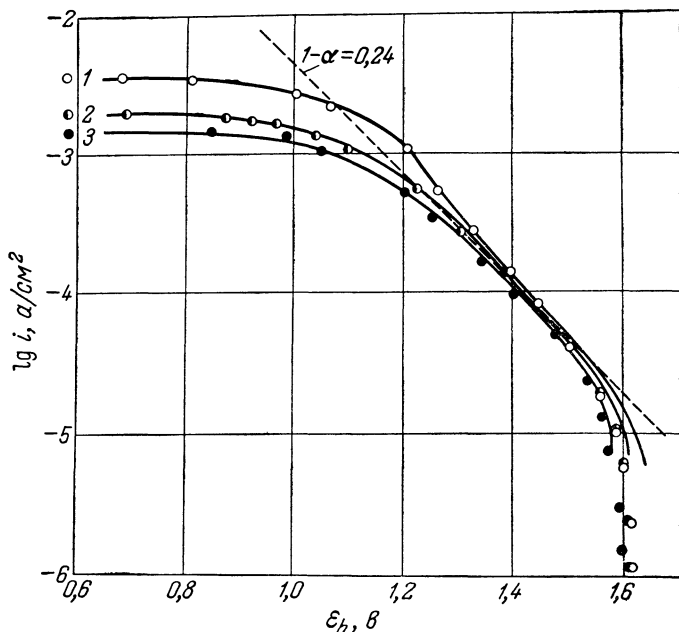


Рис. 160. Зависимость хода кривых плотность тока — напряжение окислительно-восстановительного электрода $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ на Pt в 15 н. H_2SO_4 при 25°C и перемешивании (1000 об/мин) от концентрации Mn^{4+} , катодная $[\text{Mn}^{3+}] = \text{const} = 10^{-2} \text{ M}$ (по Феттеру и Манеке ¹¹):

1 — $[\text{Mn}^{4+}] = 10^{-2} \text{ M}$; 2 — $[\text{Mn}^{4+}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3 — $[\text{Mn}^{4+}] = 10^{-3} \text{ M}$.

при постоянном значении \bar{c}_3 , благодаря предшествующему равновесию, несколько зависит от \bar{c}_4 , и на кривых ток — напряжение это небольшое влияние заметно. Отсюда выводится порядок электрохимической реакции $z_{0,4} = 0$.

Зависимость хода кривой плотность тока — напряжение от концентрации Mn^{3+} (\bar{c}_3) можно видеть на рис. 161. При постоянном потенциале и учете величины $c_3(i)/\bar{c}_3$ плотность тока i пропорциональна концентрации c_3 . Следовательно, порядок электрохимической реакции $z_{0,3} = +1$. Изображенные на рис. 160 и 161 кривые были вычислены по уравнению

$$i = k_2 \frac{c_3^2(i)}{c_4(i)} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} - k_3 c_3(i) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \varepsilon} \quad (4.15)$$

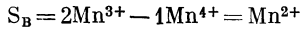
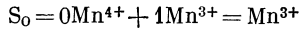
с учетом функций $c_3(i)$ и $c_4(i)$ (см. § 57) и экспериментальных предельных плотностей тока диффузии i_d .

Из зависимости плотностей тока обмена i_0 от концентрации по Феттеру и Манеке ¹¹ получаются такие же порядки электрохимической реакции

$$z_{o,4} = 0 \quad z_{o,3} = +1 \quad (4.16)$$

$$z_{B,4} = -1 \quad z_{B,3} = +2$$

как и из уравнения (4.15). Отсюда по уравнениям (3.89а, б) получаются вещества S_o и S_B реакции перехода:



а тем самым и реакция перехода, представленная уравнением (4.14).

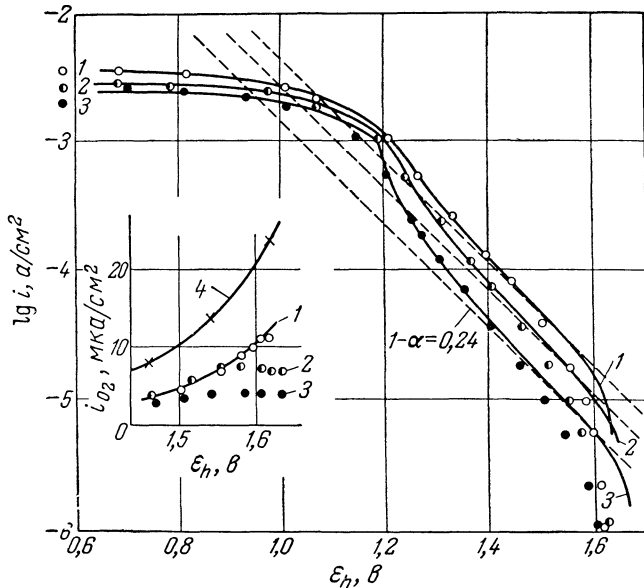


Рис. 161. Зависимость хода кривых плотность тока — напряжение окислительно-восстановительного электрода Mn^{4+}/Mn^{3+} на Pt в 15 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ и перемешивании 1000 об/мин от концентрации Mn^{3+} , катодная $[Mn^{4+}] = \text{const} = 10^{-2} M$ (по Феттеру и Манеке ¹¹):

1 — $[Mn^{3+}] = 10^{-2} M$; 2 — $[Mn^{3+}] = 4,5 \cdot 10^{-3} M$; 3 — $[Mn^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$.

§ 118. Электроды Ti^{4+}/Ti^{3+} и Ti^{3+}/Ti^{2+}

Перенапряжение электрода Ti^{4+}/Ti^{3+} , нормальный потенциал которого равен $E_{0,h} = -0,04$ в, подробно изучено Есиным¹². Правда, определение кинетики реакции по этим измерениям возможно только с большой неопределенностью. Из анодных и катодных измерений с постоянным током на ртути Есину¹²

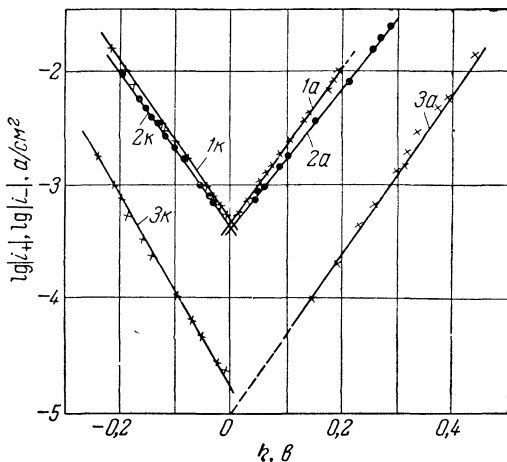


Рис. 162. Зависимость анодной (а) и катодной (к) составляющих плотности тока (i_+ , i_-) на окислительно-восстановительном электроде Ti^{4+}/Ti^{3+} на Hg при 25° С в 2 н. H_2SO_4 от перенапряжения с учетом влияния диффузии; поверхность электрода $\approx 0,15$ см² (по Есину¹²):

1 — $[Ti^{4+}] = 0,27$ М, $[Ti^{3+}] = 0,015$ М, наклон ветви 1а равен 0,38, 1к — 0,44; 2 — $[Ti^{4+}] = 0,21$ М, $[Ti^{3+}] = 0,017$ М, наклон ветви 2а равен 0,38, 2к — 0,41; 3 — $Ti^{4+} = 0,17$ М, $[Ti^{3+}] = 0,03$ М, наклон ветви 3а равен 0,44, 3к — 0,52.

удалось установить уравнение кривой плотность тока — перенапряжение

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{д,3}} \right) \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} - \left(1 - \frac{i}{i_{д,4}} \right) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta} \right] \quad (4.17)$$

соответствующее уравнению (2. 506).

На рис. 162 представлены результаты измерения¹² перенапряжения в растворах Ti^{4+} и Ti^{3+} различной концентрации (см. кривые). Ординатой здесь является логарифм анодной или катодной составляющей плотности тока i_+ или i_- , которые имели бы место, если бы замедленная диффузия не изменяла концентрации.

Из уравнения (4.17) для этих составляющих плотностей тока получаем

$$i_+ = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} = \frac{i}{\left[\left(1 - \frac{i}{i_{д,3}}\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{д,4}}\right) \cdot e^{-\frac{F}{RT} \eta} \right]} \quad (4.18a)$$

$$i_- = -i_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta} = \frac{i}{\left[\left(1 - \frac{i}{i_{д,4}}\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{д,3}}\right) \cdot e^{\frac{F}{RT} \eta} \right]} \quad (4.18б)$$

Экстраполяция анодной и катодной прямых на $\eta = 0$ дает одно и то же значение плотности тока обмена i_0 . Правда, сумма анодного (α) и катодного ($1 - \alpha$) коэффициентов перехода, согласно рис. 162, равна только 0,8 — 0,95 (вместо 1,0).

При более низкой концентрации Ti^{4+} по сравнению с концентрацией Ti^{3+} катодная предельная плотность тока диффузии $i_{д,4}$ достигается уже при довольно малых токах. По наблюдениям Дительма и Ферстера¹³ и Есина¹², при достижении этого небольшого предельного тока потенциал снижается только примерно до $\epsilon_h = -0,35$ в. При этом потенциале начинается новый электродный процесс восстановления $Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$ с нормальным потенциалом¹⁴ $E_{0,h} = -0,376$ в. Следовательно, раствор, содержащий почти только одни ионы Ti^{3+} , при $\epsilon_h \gtrsim -0,04$ в будет окисляться $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$, а при $\epsilon_h < -0,37$ в — восстанавливаться $Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$. При наложении замедленных диффузии и перехода должны соблюдаться уравнения

$$i = k_1 \left(1 - \frac{i}{i_{д,3}}\right) \cdot e^{\frac{\alpha_1 F}{RT} \epsilon} \quad \text{с } i_{д,3} > 0 \quad (4.19a)$$

и

$$i = -k_2 \left(1 - \frac{i}{i_{д,3}^1}\right) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_2)F}{RT} \epsilon} \quad \text{с } i_{д,3}^1 < 0 \quad (4.19б)$$

Так как речь идет о диффузии одного и того же вещества Ti^{3+} , то $i_{д,3} = -i'_{д,3} = i_{д,3}$, что также было установлено Есиным¹². Рис. 163 подтверждает уравнения (4.19а, б), так как график зависимости $\lg |i| - \lg (1 - |i|/|i_{д,3}|)$ от $\eta = \epsilon - \epsilon_0$ в обоих случаях прямолинеен, причем коэффициенты перехода равны: $\alpha_1 = 0,58$ и $\alpha_2 = 1 - 0,36 = 0,64$.

Тот факт, что влияние диффузии в уравнениях (4.17), (4.18) и (4.19) можно учесть выражением $1 - i/i_{д,3}$ в первой степени,

свидетельствует о пропорциональности анодного тока концентрации Ti^{3+} и катодного тока — концентрации Ti^{4+} при восстановлении Ti^{4+} и концентрации Ti^{3+} при восстановлении Ti^{3+} . Напрашивается вывод, что как для электрода Ti^{4+}/Ti^{3+} , так и для электрода Ti^{3+}/Ti^{2+} суммарная электродная реакция совпадает с реакцией перехода.

Из импеданса поляризации в переменном токе Рэндлс и Сомертон⁶ определили плотность тока обмена $i_0 = 0,9 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ для окислительно-восстановительного электрода $Ti^{4+} (10^{-3} M)/Ti^{3+} (10^{-3} M)$ /винная кислота (1 M)/Hg

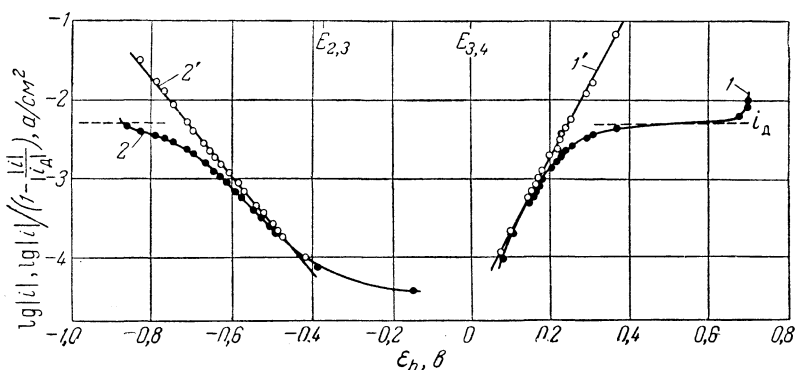


Рис. 163. Анодная (1) и катодная (2) составляющие кривых плотность тока — напряжение для раствора, содержащего Ti^{3+} с небольшой добавкой Ti^{4+} в 2 н. H_2SO_4 на Hg при $25^\circ C$ с учетом влияния диффузии ($1'$, $2'$) для подтверждения уравнения (4. 19) (по Есину¹²):

$1 - Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$, наклон прямой $1'$ равен 0,58; $2 -$ при $\epsilon_h = -0,9 \div -0,4 \text{ в}$
 $Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$, при $\epsilon_h = -0,4 \div -0,1 \text{ в}$ $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, наклон прямой $2'$ равен 0,36.

при $\epsilon_0 = -0,15 \text{ в}$. Измеряемое перенапряжение, в соответствии с уравнением (2. 520), состоит из перенапряжений перехода и диффузии.

На примере окислительно-восстановительного электрода Ti^{4+}/Ti^{3+} в кислом растворе (0,88 M H_2SO_4) с добавкой гартрата, причем в качестве электродного металла была использована ртуть, Делахей, Сенда и Вейс⁶⁰⁹ проверили теоретические закономерности, выведенные для фарадеевского выпрямления (см. § 85). Удалось установить независимость величины $\Delta\bar{\eta}_\infty/V^2$ от амплитуды переменного напряжения V и частоты ($\omega/2\pi$) при достаточно больших ω . Зависимость $\Delta\bar{\eta}$ от отношения c_4/c_3 и увеличение во времени выпрямленного перенапряжения $\Delta\bar{\eta}$ до конечного значения $\Delta\bar{\eta}_\infty$ также соответствуют выводам теории. Для коэффициента

перехода найдено значение $\alpha = 0,54$. Плотности тока обмена i_0 , которые, согласно уравнению (2. 590), получаются из зависимости $\Delta\bar{\eta}_\infty/V^2$ от частоты, имеют такой же порядок величины, как и найденные для той же электродной системы Рэндлсом и Сомертоном ⁶.

§ 119. Электрод Cl_2/Cl^-

Хлорный электрод с суммарной электродной реакцией



и нормальным потенциалом $E_0 = +1,359$ в * необходимо рассматривать как *окислительно-восстановительный электрод*, так как с металлом электрода обмениваются только электроны. Ввиду того, что 0,09 М раствор Cl_2 в воде обладает парциальным давлением $p_{\text{Cl}_2} = 1$ атм **, этот электрод часто называется «газовым электродом».

В ранних исследованиях Чанга и Вика ¹⁵ была установлена тафелевская зависимость для кривой плотность тока — потенциал при высоких анодных и катодных перенапряжениях. Сумма анодного и катодного коэффициентов перехода на иридии при 20° С равна $\alpha + \beta = 1,07$. При более высоких температурах эта сумма возрастает, так как увеличивается анодный коэффициент перехода.

Однако только Фрумкин и Тедорадзе ¹⁶ нашли зависимость катодного перенапряжения от концентраций Cl_2 и Cl^- (на платине), откуда сделали заключение о кинетике реакций электрода Cl_2/Cl^- . Чтобы исключить влияние диффузии, была найдена зависимость плотности тока i от числа оборотов m дискового электрода из гладкой платины (диаметром 1 мм) при потенциостатически установленном потенциале. В общем виде при постоянном потенциале анодная (i_+) и катодная (i_-) составляющие плотности тока при замедленных диффузии и переходе, согласно уравнению (2. 506), равны

$$i_+ = i_{\Pi} \left(1 - \frac{i_+}{i_{\text{д}, j}} \right)^{z_{\text{в}, j}} \quad \text{и} \quad i_- = i_{\Pi} \left(1 - \frac{i_-}{i_{\text{д}, j}} \right)^{z_{0, j}} \quad (4. 20)$$

$$(|\eta| \gg RT/F)$$

если исчезает преимущественно только одно вещество. При равенстве порядка электрохимической реакции $z_{\text{в}, j}$ или $z_{0, j} = +1$

* При выражении активности хлора в электролите через парциальное давление хлора (в атм).

** Это значит, что 0,09 М — это концентрация насыщения воды хлором при 1 атм.

уравнение (4. 20) по Фрумкину и Тедорадзе¹⁶ при учете зависимости предельной плотности тока диффузии $i_{д, j}$ от числа оборотов m вращающегося дискового электрода по уравнению (2. 498) $i_{д, j} = A\sqrt{m}$ можно привести к виду

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\pm}} = \frac{1}{i_{\Pi}} + \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (4. 20a)$$

Уравнение (4. 20a) имеет форму уравнения (2. 500) для замедленных диффузии и реакции.

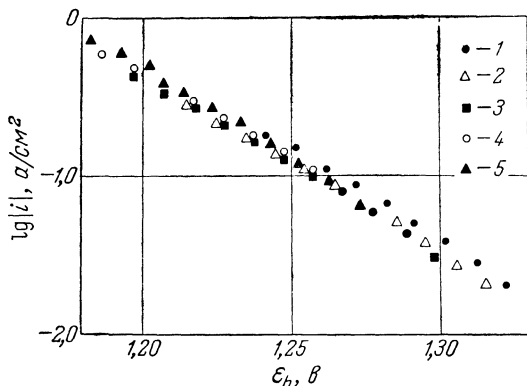


Рис. 164. Зависимость плотности тока — потенциал катодного восстановления Cl_2 на Pt (гладкая) при 25°C от концентрации Cl^- (по Фрумкину и Тедорадзе¹⁶):

1 — $[\text{HCl}] = 4,3 \cdot 10^{-3}$ н. и $[\text{HClO}_4] = 2,2$ н.; 2 — $[\text{HCl}] = 12 \cdot 10^{-3}$ н. и $[\text{HClO}_4] = 2,2$ н.;
3 — $[\text{HCl}] = 21 \cdot 10^{-3}$ н. и $[\text{HClO}_4] = 2,2$ н.; 4 — $[\text{HCl}] = 37 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{HClO}_4] = 2,2$ н.;
5 — $[\text{HCl}] = 63 \cdot 10^{-3}$ н. и $[\text{HClO}_4] = 2,2$ н.; 1 — $\alpha = 0,69$.

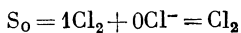
Зависимость экспериментальных значений $\frac{1}{i}$ от $\frac{1}{\sqrt{m}}$ выражается прямой, что указывает на пропорциональность плотности тока концентрации Cl_2 (первый порядок). При $1/\sqrt{m} \rightarrow 0$ возникает ток плотностью i_{Π} без влияния диффузии. В этом предельном случае заданное перенапряжение является перенапряжением перехода.

Как в 1,2 н. растворе HClO_4 , так и в 1 н. растворе H_2SO_4 при заданном потенциале, который соответствует катодному перенапряжению, превышающему 70 мв, соблюдается эта пропорциональность между плотностью тока и концентрацией Cl_2 . Это означает, что порядок электрохимической реакции $z_{o, \text{Cl}_2} = +1$.

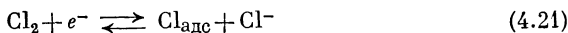
Зависимость плотности тока от потенциала следует уравнению Тафеля с катодным коэффициентом перехода $1 - \alpha = 0,69$. На рис. 164 представлена эта зависимость для различных концентра-

ций Cl^- -иона между $4,3 \cdot 10^{-3}$ и $63 \cdot 10^{-3}$ н. растворами HCl . Потенциалы соответствуют перенапряжениям, превышающим 50 мв . Из рис. 164 следует, что катодный ток не зависит от концентрации Cl^- . Следовательно, порядок электрохимической реакции $z_{\text{о}, \text{Cl}^-} = 0$.

Отсюда по уравнению (3. 89) для вещества S_0 получим



так что имеет место реакция перехода *



К сожалению, анодные измерения проведены не были, так что трудно решить, состоит ли механизм из одной или двух реакций перехода. Из величины произведения $R_{\text{II}} i_0 = 0,024 \text{ в}$, где сопротивление перехода и плотность тока обмена были определены по уравнению (2. 74) при $z = 1$, следовало бы принять механизм окислительно-восстановительной реакции только с одной реакцией перехода.

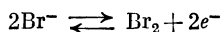
По уравнению (2. 76) для механизма с двумя реакциями перехода имеем

$$i_0 R_{\text{II}} = 2i_{\text{о}, \text{о}} R_{\text{II}} = \frac{RT}{2F} \left(1 + \frac{i_{\text{о}, \text{о}}}{i_{\text{о}, \text{в}}} \right)$$

Величина 24 мв возможна только в том случае, если $i_{\text{о}, \text{о}}/i_{\text{о}, \text{в}} = 0,87$ и не зависит от концентрации Cl^- , что, согласно уравнению (3. 54), осуществляется только при $\alpha_{\text{о}} = \alpha_{\text{в}}$. Поэтому невозможно решить, следует ли за реакцией (4. 21) реакция перехода $\text{Cl}_{\text{адс}} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ или реакция рекомбинации $2\text{Cl}_{\text{адс}} \rightarrow \text{Cl}_2^{**}$.

§ 120. Электрод Br_2/Br^-

Как и хлорный электрод, бромный электрод с суммарной электродной реакцией



и нормальным потенциалом $E_0 = +1,066 \text{ в}$ является *окислительно-восстановительным электродом* ***.

* Или также $\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^-$.

** Фрумкин и Тедорадзе принимают $\text{Cl}_{\text{адс}} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$.

*** $E_0 = +1,066 \text{ в}$ — значение для $2\text{Br}_{\text{аг}}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 (\text{ж}) + 2e^-$ при концентрации брома, отвечающей насыщенному раствору, т. е. $c = 0,2125 \text{ M}$, и давлении паров $p_{\text{Br}_2} = 211 \text{ мм рт. ст.}$ при 25° C . Так как это давление сравнимо с атмосферным, то и этот электрод называют «газовым».

Чанг и Вик¹⁵ измерили анодное и катодное перенапряжения на этом электроде (1 M раствор KBr, насыщенный Br₂) при 10 и 20° С. На платине перенапряжение едва удается обнаружить. Величины, измеренные на иридиевом электроде, представлены на рис. 165. Результаты анодных измерений удовлетворяют урав-

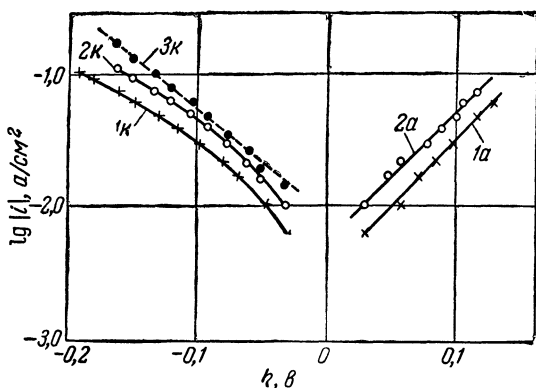


Рис. 165. Зависимость анодного (а) и катодного (κ) перенапряжения окислительно-восстановительного электрода Br₂/Br⁻ (1M раствор KBr, насыщенный Br₂) на Ir (вращающийся электрод) при 10 и 20° С от плотности тока (по Чангу и Виду¹⁵):

1а — 10° С, 2а — 20° С, α = 0,58, 1κ — 10° С; 2κ — 20° С; 3κ — 20° С, 1 — α = 0,47 (по Лошкареву и Есину¹⁷)

нению Тафеля с коэффициентом перехода α = 0,58. Катодные измерения не укладываются на тафелевскую прямую, что Лошкарев и Есин¹⁷ объясняют влиянием анодной обратной реакции или диффузией Br₂ от поверхности электрода. Лошкарев и Есин¹⁷ исправили измеренные Чангом и Виду¹⁵ значения перенапряжения для 20° С по уравнению (4. 186) $i_- = i / (\sqrt{1 - i/i_c} - e^{F\eta/RT})$ и получили катодные составляющие плотности тока i_- для перенапряжения перехода (кривая 3κ). Точки ложатся на прямую, наклон которой отвечает коэффициенту перехода β = 1 — α = 0,47.

Выполнение тафелевского уравнения (2. 16) со значением α 0 < α < 1 и α + β ≈ 1 говорит о том, что здесь имеет место замедленный переход. Механизм реакций до сих пор еще не выяснен.

§ 121. Электрод I₂/I⁻

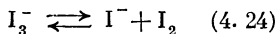
Галогенный окислительно-восстановительный электрод под/йодид имеет суммарную электродную реакцию:



и при более высокой концентрации I^-



Нормальный потенциал реакции (4.22) имеет величину $E_0 = +0,628$ в, а для реакции (4.23) — величину $E_0 = +0,545$ в¹⁸. Концентрация I_2 в насыщенном при 25° С водном растворе $c = 1,34 \cdot 10^{-3}$ М*. Ионы I^- и I_2 находятся в равновесии



с константой равновесия¹⁹ $K = [I^-] \cdot [I_2] / [I_3^-] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ (см. § 91).

На этом электроде измерены перенапряжения как с постоянным, так и с переменным током, которые привели к выяснению механизма реакции. Еще Габер и Русс²⁰, Вайгерт²¹ и в особенности Бруннер²² измерили перенапряжение этого электрода с постоянным током. Бруннер установил, что перенапряжение в постоянном токе обусловлено почти исключительно замедленностью диффузии. Феттеру²³ удалось полностью подтвердить это наблюдение. На рис. 166 и 167 приведены результаты измерений перенапряжения с постоянным током в зависимости от концентрации I_3^- и I^- .

Кривые вычислены по уравнению

$$\eta_{\text{д}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{д}, 3}}\right)}{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{д}, 1}}\right)^3} \quad (4.25)$$

при предположении, что имеется только перенапряжение диффузии с использованием анодной и катодной предельных плотностей

* Парциальное давление иода $p_{I_2} = 0,31$ мм рт. ст. Поэтому данный электрод уже не считают газовым электродом.

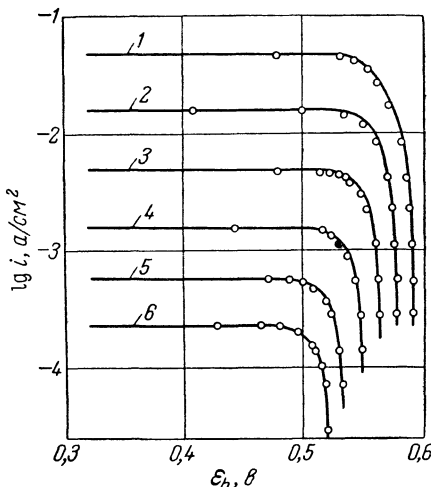


Рис. 166. Катодные кривые постоянного тока — напряжение окислительно-восстановительного электрода I_3^-/I^- на Pt в 1 н. H_2SO_4 при 25° С и перемешивании (1000 об/мин) при постоянной концентрации $I^-[I^-] = 0,1$ М и различных концентрациях I_3^- (по Феттеру¹⁸):

1 — $[I_3^-] = 300 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $100 \cdot 10^{-4}$ М;
3 — $30 \cdot 10^{-4}$ М; 4 — $10 \cdot 10^{-4}$ М;
5 — $3,3 \cdot 10^{-4}$ М; 6 — $1,35 \cdot 10^{-4}$ М.

тока диффузии $i_{д,1} > 0$ и $i_{д,3} < 0$. Уравнение (4. 25) получается путем применения уравнения (2. 93) к суммарной электродной реакции (4. 23). Валентность электродной реакции $n = 2$ [см. ур. (4. 23)]. В уравнение (2. 93) можно подставить $\nu_3 = +1$ и $\nu_1 = -3$. Из совпадения измеренных величин с этими теоретическими кривыми следует, что налицо только перенапряжение диффузии. Очень небольшое отклонение от более высоких значений перенапряжения указывает на небольшое перенапряжение перехода.

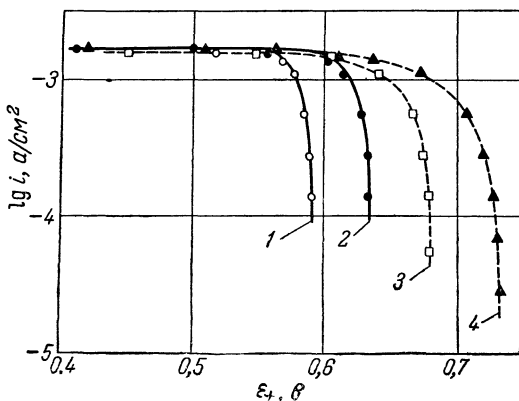


Рис. 167. Катодные кривые постоянный ток — напряжение окислительно-восстановительного электрода I_3^-/I^- на Pt в 1 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ и перемешивании (1000 об/мин) при $[I_3^-] = 10^{-3} M$ и различных $[I^-]$ (по Феттеру¹⁸):

1 — $[I^-] = 29 \cdot 10^{-3} M$; 2 — $10 \cdot 10^{-3} M$; 3 — $3 \cdot 10^{-3} M$; 4 — $1 \cdot 10^{-3} M$.

Предельная плотность тока диффузии, зависящая от перемешивания электролита, естественно, пропорциональна c_3 или c_1 , если при анодных измерениях не мешает выделение твердого иода. Поэтому из этих измерений с постоянным током ничего нельзя узнать о кинетике реакции.

Измерения поляризации при переменном токе, выполненные Феттером²⁴ с использованием теоретических выкладок Эршлера²⁵, Рэндлса²⁶ и Гершера²⁷, дали возможность определить плотность тока обмена. На рис. 168 показаны результаты измерения фарадеевского импеданса Z_Φ , который (см. § 81) получается из импеданса поляризации $Z_{пол}$ после вычитания $R_{ом}$ и $C_{дв}$. При этом омическая компонента, в соответствии с уравнением (2. 520), проявляет линейную зависимость от $1/\sqrt{\omega}$. Экстраполяцией на $\omega \rightarrow \infty$, т. е. на $1/\sqrt{\omega} \rightarrow 0$, получают сопротивление перехода

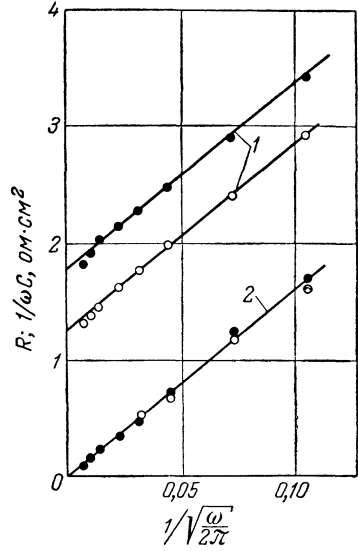
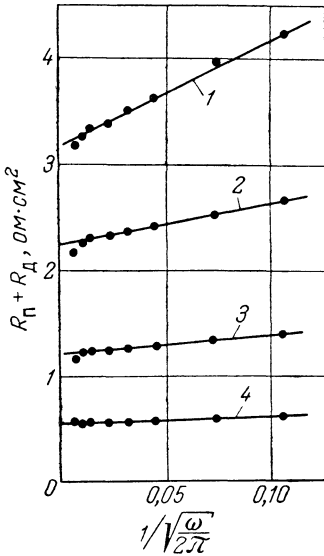


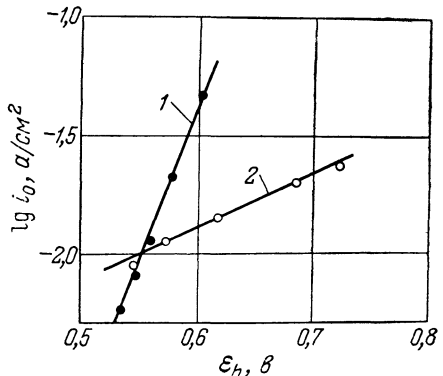
Рис. 168. Зависимость омической компоненты $R_{\text{п}} + R_{\text{д}}$ фарадеевского импеданса окислительно-восстановительного электрода I_3^-/I^- на Pt в 1 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ от частоты $\omega/2\pi$ и концентрации I_3^- при $[I^-] = 0,1 M$ (по Феттеру ²⁴):

1 — $[I_3^-] = 1 \cdot 10^{-3} M$; 2 — $3 \cdot 10^{-3} M$;
3 — $10 \cdot 10^{-3} M$; 4 — $30 \cdot 10^{-3} M$.

Рис. 169. Зависимость омической (1) и емкостной (2) компонент фарадеевского импеданса для электрода $I_3^- (10^{-3} M)/I^- (3 \cdot 10^{-3} M)$ на Pt в 1 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ от частоты $\omega/2\pi$ при различных сопротивлениях перехода $R_{\text{п}}$ (по Феттеру ²⁴).

Рис. 170. Зависимость плотности тока обмена i_0 окислительно-восстановительного электрода I_3^-/I^- на Pt в 1 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ от равновесного потенциала ϵ_0 (по Феттеру ²⁴):

1 — наклон кривой $+0,78$, $[I^-] = 0,1 M$, $[I_3^-]$ — изменяется; 2 — наклон кривой $+0,43$, $[I_3^-] = 10^{-3} M$, $[I^-]$ — изменяется.



R_{II} , из которого по уравнению (2. 74) можно определить значение плотности тока обмена i_0 .

Теория подтверждается наличием влияния различных сопротивлений перехода R_{II} , которые возникают при изменении состояния поверхности электрода (см. рис. 169). При этом емкостный член не изменяется, в то время как прямая омического члена при изменении R_{II} смещается параллельно (кривые I).

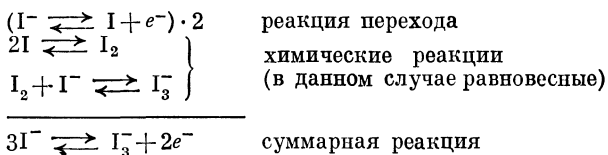
Наконец, по Феттеру²⁴, зависимость плотности тока обмена i_0 от концентрации позволяет определить порядки электрохимической реакции $z_{0,j}$ и $z_{B,j}$. Из рис. 170, на котором приведена эта концентрационная зависимость, по уравнению (3. 57) при $\alpha = 0,78$, $\nu_3 = 1/2$, $\nu_1 = -3/2$ (валентность электродной реакции $n = 1$ и валентность перехода $z = 1$) следует:

$$\begin{aligned} z_{0,3} &= +\frac{1}{2} & z_{0,1} &= -\frac{1}{2} \\ z_{B,3} &= 0 & z_{B,1} &= +1 \end{aligned} \quad (4. 26)$$

Отсюда по уравнениям (3. 89 а, б) получаются вещества S_0 и S_B реакции перехода

$$\begin{aligned} S_0 &= \frac{1}{2} I_3^- - \frac{1}{2} I^- = I \\ S_B &= 0I_3^- + 1I^- = I^- \end{aligned} \quad (4. 27)$$

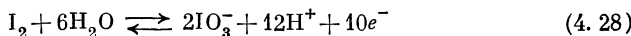
Тем самым реакция перехода определяется как $I^- \rightleftharpoons I + e^-$, так что механизм реакций в целом, согласно Феттеру²⁴, состоит из следующей последовательности реакций:



§ 122. Электроды IO_3^-/I_2 и IO_3^-/I^-

Кинетику электрода иодат/иод в кислом растворе или иодат/иодид в щелочном до сих пор еще не удалось выяснить. Имеется лишь небольшое количество поляризационных измерений.

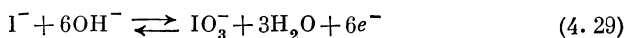
В кислом растворе суммарная электродная реакция



при

$$E_0, h = +1,19 e^{28-33}$$

а в щелочном растворе



при

$$E_0, \text{ в} = +0,26 \text{ в}^{28-33}$$

Совершенно очевидно, что подобная суммарная реакция должна состоять из ряда стадий.

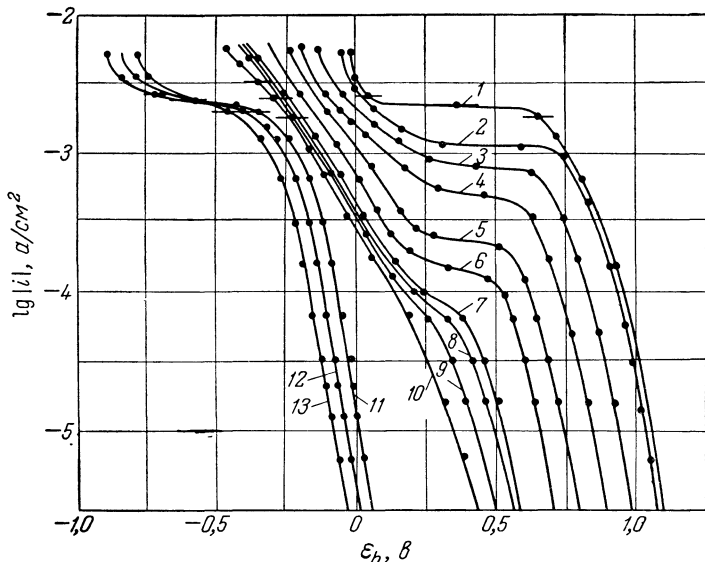


Рис. 171. Катодные кривые плотность постоянного тока — потенциал окислительно-восстановительного электрода иодат /иод/ иодид на Pt при $[\text{IO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$, 25° C , перемешивании раствора и разных величинах pH (по неопубликованным данным Феттера и Рихтера):

1 — pH = -0,5; 2 — pH = 0,7; 3 — 1,2; 4 — 2,0; 5 — 3,7; 6 — 4,7; 7 — 5,7; 8 — 5,9;
9 — 6,8; 10 — 7,8; 11 — 11,5; 12 — 12,5; 13 — 13,7.

Измерения катодного перенапряжения были сделаны еще Вайгертом²⁹. Систематические исследования механизма реакций были проведены Феттером и Рихтером³³, которым также не удалось установить механизм. В кислой среде часто возникает предельная плотность тока реакции i_p , не зависящая от интенсивности перемешивания электролита, но очень сильно зависящая от концентрации имеющегося в электролите I_2 . С ростом концентрации I_2 величина i_p сильно увеличивается*. На рис. 171 воспроизведены

* Согласно Феттеру и Рихтеру³³, уже следы I_2 оказывают заметное влияние на величину i_p .

катодные кривые плотность постоянного тока — потенциал чистых растворов иодата (в отсутствие иода и иодида) при различных значениях рН. (Короткие прямые, проведенные через опытные точки параллельно оси ε_h , отражают колебания экспериментальных данных в зависимости от интенсивности перемешивания.) На кривых от 2 до примерно 8 ($\text{pH} = 0,7 \div 5,9$) видны упомяну-

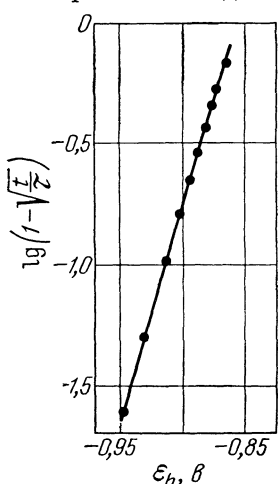
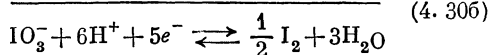
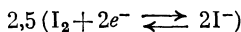
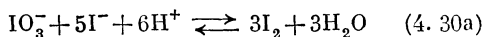


Рис. 172. Зависимость потенциала ε_h после включения постоянного тока от времени при катодном восстановлении KIO_3 (4 M) в 1 M растворе КОН на Hg (по Делахею и Мамантову ³⁶).

тые предельные плотности тока реакции, которые обусловлены восстановлением иода в иодид. При этом иод образуется по реакции Дашмэна ³⁴. Согласно этим представлениям, протекают следующие реакции:



Они должны ускоряться следами иода, который присутствует в электролите или возникает непосредственно из IO_3^- . Спустя короткое время устанавливается такое стационарное соотношение концентраций, при котором по реакции Дашмэна (4.30a) возникает как раз столько I_2 , сколько его реагирует по реакции перехода (4.30б). Этим можно было бы объяснить влияние иода и величины рН на поляризационные кривые, так как ионы водорода сильно ускоряют реакцию Дашмэна ³⁵.

В нейтральном и щелочном растворе, в котором иод диспропорционирует по реакции $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IOH} + \text{HI}$, согласно рис. 171, должен быть другой механизм. Реакция перехода с коэффициентом перехода около $1 - \alpha = 0,6$, по Феттеру и Рихтеру ³³, не зависит от концентрации IO_3^- и I^- и пропорциональна корню квадратному из концентрации ионов H^+ , т. е. $\sqrt{[\text{H}^+]}$.

Наблюдение Делахея и Мамантова ³⁶ противоречит этому. При включении постоянного катодного тока они получили кривую потенциал — время, которая хорошо удовлетворяет уравнению (2.534б) для уменьшения концентрации IO_3^- при замедленном переходе. На рис. 172 сопоставлена зависимость потенциала ε_h от $\lg(1 - \sqrt{t/\tau})$, где τ — переходное время. Из наклона прямой с использованием уравнения (2.534б) получается значение

$(1 - \alpha) z/z_0, IO_3^- = 1,0$. Если бы валентность перехода $z = 1^*$ и коэффициент перехода $\alpha = 0,5$, то $z_0, IO_3^- = 0,5$. Следовательно, реакция перехода зависела бы от концентрации IO_3^- .

§ 123. Электрод Tl^{3+}/Tl^+

Нормальный потенциал окислительно-восстановительного электрода с суммарной электродной реакцией



по данным Спенсера³⁷, Грубе и Германа³⁸ и Феттера и Тимке³⁹, в растворе серной кислоты равен $E_{0,h} = +1,211$ в. Для азотно-кислого раствора Нойес и Гарнер⁴⁰ приводят $E_{0,h} = +1,230$ в и для хлорнокислого раствора Шерилл и Хаас⁴¹ указывают еще более высокое значение $E_{0,h} = +1,247$ в.

Для выяснения механизма реакций этого простого окислительно-восстановительного электрода с участием двух электронов Феттер и Тимке³⁹ получили экспериментально стационарные кривые ток — напряжение на платине в крепкой серной кислоте при различных концентрациях ионов Tl^{3+} и Tl^+ , постоянной общей ионной концентрации и постоянной скорости перемешивания электролита.

Серная кислота должна быть очень концентрированной, потому что влияние ζ -потенциала может быть исключено только при очень высокой ионной концентрации.

Анодная предельная плотность тока пропорциональна концентрации Tl^+ и не зависит от концентрации Tl^{3+} , как это можно видеть из рис. 173 и 174. С другой стороны, катодные предельные плотности тока пропорциональны $[Tl^{3+}]$ и не зависят от $[Tl^+]$ (см. рис. 173 и 174). Предельные плотности тока в сильной степени зависят от интенсивности перемешивания электролита, так что плотности тока, согласно § 92 и 94, нужно считать предельными плотностями тока диффузии. Следовательно, на рис. 173 и 174 перенапряжение реакции отсутствует.

Критерием того, что механизм суммарной электродной реакции состоит из *двух* реакций перехода, является наличие двух различных — *анодной* ($i_{0,v}$) и *катодной* ($i_{0,o}$) — плотностей тока обмена (см. § 53), которые можно видеть на рис. 173 и 174. Другой критерий, предложенный Феттером⁴², $\alpha_o \neq \alpha_v$ проявляется здесь не очень сильно**.

* Для окислительно-восстановительного электрода всегда $z = 1$; см. ³⁹.

** Этот критерий в математическом смысле не является необходимым, но он достаточен.

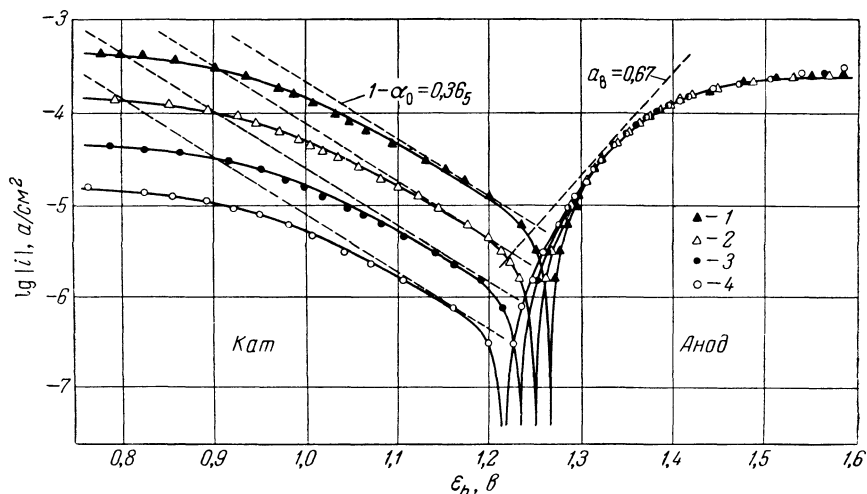


Рис. 173. Анодные и катодные кривые плотность тока — потенциал окислительно-восстановительного электрода Ti^{3+}/Ti^+ на Pt (гладкая) в 15 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$, перемешивании (1000 об/мин), постоянной концентрации $[Ti^+] = 10^{-3} M$ и различных концентрациях Ti^{3+} (по Феттеру и Тимке³⁹):

1 — $[Ti^{3+}] = 3 \cdot 10^{-3} M$; 2 — $10^{-3} M$; 3 — $3 \cdot 10^{-4} M$; 4 — $10^{-4} M$.

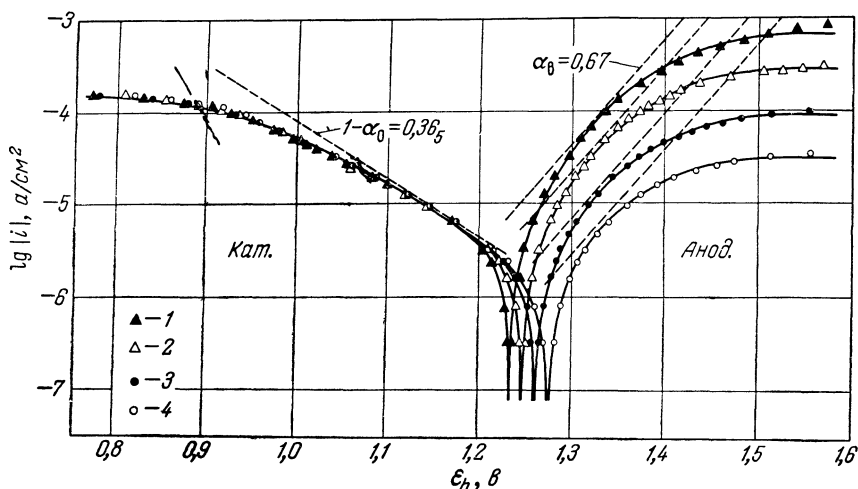


Рис. 174. Анодные и катодные кривые плотность тока — потенциал окислительно-восстановительного электрода Ti^{3+}/Ti^+ на Pt (гладкая) в 15 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$, перемешивании (1000 об/мин), постоянной концентрации Ti^{3+} $[Ti^{3+}] = 10^{-3} M$ и различных концентрациях Ti^+ (по Феттеру и Тимке³⁹):

1 — $[Ti^+] = 3 \cdot 10^{-3} M$; 2 — $10^{-3} M$; 3 — $3 \cdot 10^{-4} M$; 4 — $10^{-4} M$.

Проведенные на рис. 173 и 174 штриховые прямые представляют собой тафельевские прямые по уравнениям (2. 67) и (2. 68) для перенапряжения перехода без учета обратной реакции вблизи равновесных потенциалов и влияния диффузии вблизи предельного тока диффузии. Сплошные кривые вычислены из этих тафельевских прямых с помощью уравнения (2. 66) вблизи равновесия с учетом обратной реакции и уравнения (2. 506):

$$i = 2i_{0,в} \left(1 - \frac{i}{i_{д,1}}\right) \cdot e^{-\frac{\alpha_{в}F}{RT} \eta} \quad (4. 32)$$

и

$$i = -2i_{0,о} \left(1 - \frac{i}{i_{д,3}}\right) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{о})F}{RT} \eta} \quad (4. 33)$$

в области предельной плотности тока диффузии. При этом использовались плотности тока обмена $i_{0,о}$ и $i_{0,в}$, получающиеся из тафельевских прямых (рис. 175), и экспериментальные предельные плотности тока диффузии $i_{д,3}$ и $i_{д,1}$.

Плотность тока в анодной области тафельевской прямой пропорциональна концентрации Tl^+ (см. рис. 174) и не зависит от концентрации Tl^{3+} (см. рис. 173). Отсюда порядки электрохимической реакции по восстановленному веществу в анодной части реакции перехода составят:

$$z_{в,1} = +1 \quad \text{и} \quad z_{в,3} = 0 \quad (4. 34a)$$

С другой стороны, плотность тока в катодной области тафельевской прямой, согласно рис. 173, пропорциональна концентрации Tl^{3+} и, как показывает рис. 174, не зависит от концентрации Tl^+ . Отсюда порядки электрохимической реакции по окисленным веществам в катодной части реакции перехода получаются равными

$$z_{о,1} = 0 \quad \text{и} \quad z_{о,3} = +1 \quad (4. 34б)$$

К тому же результату приводит анализ зависимости плотностей тока обмена $i_{0,о}$ и $i_{0,в}$ от концентраций. Коэффициенты наклона на рис. 175 представляют собой значения выражений в скобках

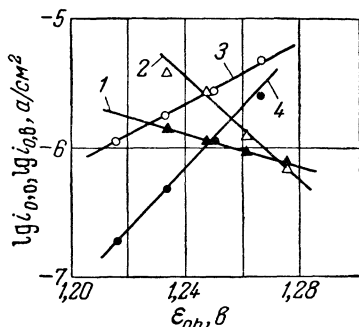


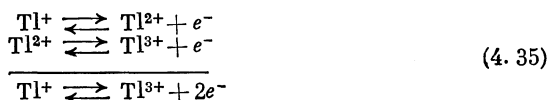
Рис. 175. Зависимость плотностей тока обмена катодной $i_{0,о}$ (кривые 1 и 4) и анодной $i_{0,в}$ (кривые 2 и 3) реакций перехода при изменении концентрации Tl^{3+} и Tl^+ от равновесного потенциала $E_{0,h}$ окислительно-восстановительного электрода Tl^{3+}/Tl^+ на Pt в 15 н. H_2SO_4 при $25^\circ C$ (по Феттеру и Тимке ³⁹):

1, 2 — $[Tl^{3+}] = 10^{-3} M$, $[Tl^+]$ — изменяется, наклоны прямых $-0,38$ и $-1,19$ соответственно; 3, 4 — $[Tl^+] = 10^{-3} M$, $[Tl^{3+}]$ — изменяется, наклоны прямых $+0,70$ и $+1,41$ соответственно.

в уравнении (3. 57) $\alpha_o - 1 + z_o, j/v_j$ для $i_{o, o}$ и $\alpha_b + z_b, j/v_j$ для $i_{o, b}$ при $z = n = 1$.

При использовании экспериментально найденных коэффициентов перехода $\alpha_o = 0,635$ и $\alpha_b = 0,67$ порядки электрохимической реакции при $\nu_2 = +1/2$ и $\nu_1 = -1/2$ ($^{1/2}Tl^+ \rightleftharpoons ^{1/2}Tl^{3+} + e^-$) лучше согласуются с величинами, приведенными в уравнениях (4. 34а, б).

Из уравнения (4. 34б) следует, что окисленным веществом при катодном протекании реакции перехода S_o является Tl^{3+} , а восстановленным веществом при анодном протекании реакции перехода S_b является Tl^+ . Следовательно, на электроде Tl^{3+}/Tl^+ идут реакции:



В 5 н. и 1 н. растворах H_2SO_4 концентрационная зависимость i_o при более высоких концентрациях Tl^+ и особенно Tl^{3+} выражена значительно слабее. Феттер и Тимке³⁹ связывают этот эффект с влиянием ζ -потенциала.

§ 124. Электрод Sn^{4+}/Sn^{2+}

Механизм и свойства перенапряжения окислительно-восстановительного электрода Sn^{4+}/Sn^{2+} еще не вполне ясны. Этот электрод с суммарной электродной реакцией:



и нормальным потенциалом $E_{o, h} = +0,16 \text{ в}^*$ в 1 M растворе HCl, благодаря обмену двух электронов, должен иметь сложную последовательность реакций.

Еще Фёрстер и Ямасаки⁴³ исследовали катодное восстановление ионов Sn^{4+} , но только Есин и Лошкарёв⁴⁴ попытались выяснить механизм измерениями анодного и катодного перенапряжений на ртути в солянокислом растворе. Эти авторы приводят экспериментальное соотношение ток — напряжение

$$i = k_+ \cdot [Sn^{2+}] \cdot e^{-\frac{(1+\alpha)F}{RT} e} - k_- \cdot [Sn^{4+}] \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{D, 4}}\right) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} e} \quad (4. 37)$$

* Этот нормальный потенциал определяется уравнением Нернста $\epsilon_o = E_o + (RT/2F) \ln [Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$ и зависит от концентрации HCl.

правда, с несколько иными представлениями о коэффициентах перехода *. На рис. 176 воспроизведена эта зависимость. Прямая *I* показывает катодную составляющую плотности тока i_- , которая наблюдалась бы в отсутствие влияния диффузии. Есин и Ложкарев ⁴⁴ вычисляли i_- по уравнению

$$i_- = i_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta} = i \left/ \left(1 - \frac{i}{i_{D,4}} - e^{\frac{2F}{RT} \eta} \right) \right. \quad (4.38)$$

Авторы ⁴⁴ не приводят никаких экспериментальных данных о пропорциональности между анодной составляющей плотности тока i_+ и $[\text{Sn}^{2+}]$ и катодной составляющей плотности тока i_- и $[\text{Sn}^{4+}]$. Однако Феттеру и Абенду ⁴⁵ удалось установить пропорциональность катодной составляющей плотности тока концентрации Sn^{4+} на платине, так что уравнение (4.37) во всех частях, очевидно, правильно.

Возникновение кажущегося анодного коэффициента перехода, превышающего единицу, согласно уравнению (2.69), свидетельствует о том, что замедленной реакции перехода $\text{Sn}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ предшествует быстрая реакция перехода $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{3+}$. Это означает, что оба электрона суммарной электродной реакции переходят в две последовательные различные реакции перехода, у которых плотность тока обмена с анодной стороны $i_{0,в}$ намного больше плотности тока обмена $i_{0,о}$ с катодной стороны $i_{0,в} \gg i_{0,о}$.

Следовательно, анодная реакция перехода является реакцией, определяющей скорость процесса. Вследствие этого концентрация окисленного вещества S_0 в этой реакции на основе эксперимен-

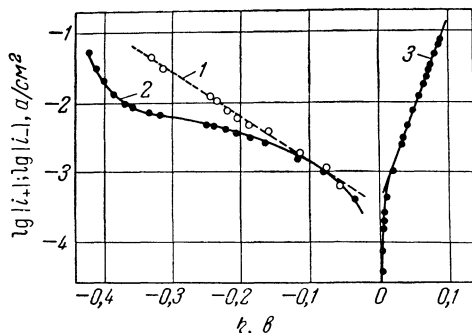


Рис. 176. Анодная и катодная кривые плотность тока — перенапряжение окислительно-восстановительного электрода $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ на Hg в HCl для разных электролитов (по измерениям Есина и Ложкарева ⁴⁴):

1 — вычислена по уравнению (4.38); $1 - \alpha = 0,38$; 2 — раствор, насыщенный относительно $\text{SnCl}_4 + 0,1 \text{ M SnCl}_2 + \text{HCl}$; 3 — раствор $0,4 \text{ M SnCl}_4 + 0,1 \text{ M SnCl}_2 + 6 \text{ M HCl}$; $1 + \alpha = 1,59$.

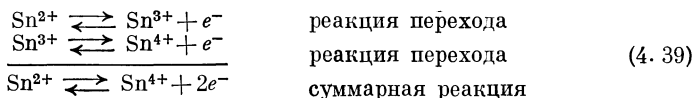
* Есин и Ложкарев ⁴⁴ приводят уравнение

$$i = k_+ \cdot [\text{Sn}^{2+}] \cdot e^{\alpha_1 \frac{2F}{RT} \eta} - k_- \cdot [\text{Sn}^{4+}] \cdot (1 - i/i_{D,4}) \cdot e^{-\alpha_2 \frac{2F}{RT} \eta}$$

с учетом диффузии Sn^{4+} . Следовательно, $2\alpha_2 = 1 + \alpha$ и $2\alpha_1 = 1 - \alpha$, так что и здесь $\alpha_1 + \alpha_2 = (1 + \alpha)/2 + (1 - \alpha)/2 = 1$.

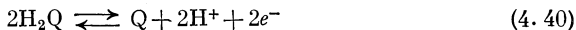
тальных данных в соответствии с уравнением (4. 37) должна быть пропорциональной концентрации Sn^{4+} . Поэтому можно считать, что S_0 — это Sn^{4+} . Тогда S_B в этой реакции перехода имеет одним электроном больше, т. е. S_B — это Sn^{3+} .

Трехвалентный ион Sn^{3+} в очень низкой концентрации должен находиться в равновесии с ионом Sn^{2+} по уравнению $\varepsilon = E'_0 + (RT/F) \cdot \ln [\text{Sn}^{3+}/[\text{Sn}^{2+}]^*]$, и при заданном потенциале поляризации ε (i) концентрация Sn^{3+} должна быть пропорциональна концентрации Sn^{2+} . Поэтому механизм реакций электрода $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ можно представить в виде последовательности следующих реакций



§ 125. Хингидронный электрод

Хингидронный или точнее хинон/гидрохиноновый окислительно-восстановительный электрод с суммарной электродной реакцией в кислом растворе **



(Q — хинон, H_2Q — гидрохинон) и с нормальным потенциалом $E'_0 = +0,699$ в суммарном процессе обменивает два электрона. Поэтому эта электродная реакция должна быть сложной. Оба электрона могут переходить либо в одной реакции перехода с последующей реакцией диспропорционирования ***, либо в две различные последовательные реакции перехода. Как удалось показать Феттеру ⁴⁷, здесь осуществляется второй случай.

Измерения перенапряжения на хингидронном электроде были выполнены Габером и Руссом ²⁰, затем более тщательно Розенталем, Лорхом и Хамметтом ⁴⁸. Их результаты хорошо согласуются с более поздними исследованиями Феттера ⁴⁷. Определение кинетических

* $i_{0, B}$ нужно считать достаточно большой.

** Для рассмотрения нейтральных и щелочных растворов можно использовать материал, изложенный в § 27, с учетом диссоциации гидрохинона. По Вагнеру и Грюневальду ⁴⁶, хингидрон при растворении в сильной степени диссоциирует на компоненты с константой диссоциации $K = [\text{Q}] \times [\text{H}_2\text{Q}]/[\text{H}_2\text{Q}_2] = 0,225 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Константа диссоциации семихинона $K = [\text{H}\dot{\text{Q}}]^2/[\text{Q}] \cdot [\text{H}_2\text{Q}]$, согласно Вагнеру и Грюневальду, настолько мала, что концентрацию семихинона $\text{H}\dot{\text{Q}}$ не удалось измерить по спектрам поглощения.

*** Можно было бы предполагать реакции $\text{H}_2\text{Q} \rightleftharpoons \text{H}\dot{\text{Q}}^- + \text{H}^+$; $\text{H}\dot{\text{Q}}^- \leftarrow \rightarrow \text{H}\dot{\text{Q}} + e^-$; $2\text{H}\dot{\text{Q}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q} + \text{Q}^-$. Однако, как показывает анализ результатов измерений перенапряжения, они здесь не имеют места.

тики реакции хингидронного электрода возможно только из измерений Феттера. Исследованиями Левартовича^{2,4, 49} удалось подтвердить некоторые частные экспериментальные результаты.

Измеренные Феттером⁴⁷ анодные и катодные предельные плотности тока на основе зависимости от концентрации и интенсивности перемешивания электролита (см. § 92 и 93) классифицированы как предельные плотности тока диффузии. Помимо перенапряжения диффузии имеется преимущественно перенапряжение перехода, как это можно видеть из величин перенапряжения и их зависимости от потенциала. Из соотношения анодного и катодного перенапряжений перехода на основе критерия, предложенного Феттером⁴² (см. § 53) и рис. 177 следует, что на электроде протекают две различные последовательные реакции перехода. Получаются анодные и катодные тафельевские прямые с разными плотностями тока обмена ($i_{0,о}$, $i_{0,в}$) и разными коэффициентами перехода ($\alpha_о$, $\alpha_в$), как это можно видеть на рис. 177 для конкретного электролита. Сплошные кривые на рис. 177—180 вычислены по уравнению (2. 66) с использованием значений $i_{0,о}$, $i_{0,в}$, $\alpha_о$ и $\alpha_в$, полученных из тафельевских прямых. Эти кривые еще раз подтверждают наличие двух реакций перехода.

На рис. 178 показаны анодные и катодные кривые плотность тока — напряжение при $pH = 6,65$ и различных концентрациях хинона и гидрохинона. Из этого рисунка, а также из результатов измерений при других значениях pH следует, что анодная плотность тока в области тафельевской прямой (ср. рис. 147) пропорциональна концентрации гидрохинона и не зависит от концентрации

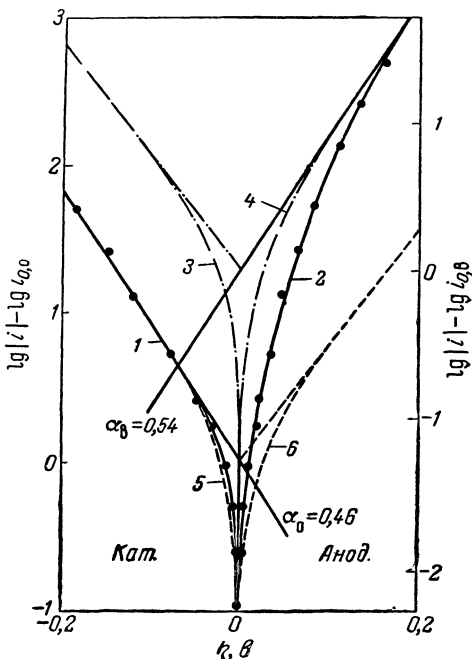


Рис. 177. Зависимость анодного и катодного перенапряжений окислительно-восстановительного электрода хинона ($10^{-3} M$)/гидрохинона ($10^{-2} M$) на Pt в 1 M растворе HCl при $25^\circ C$ от плотности тока.

Сплошные кривые: две реакции перехода, протекающие последовательно.

Штриховые кривые: только одна реакция перехода (по Феттеру⁴⁷).

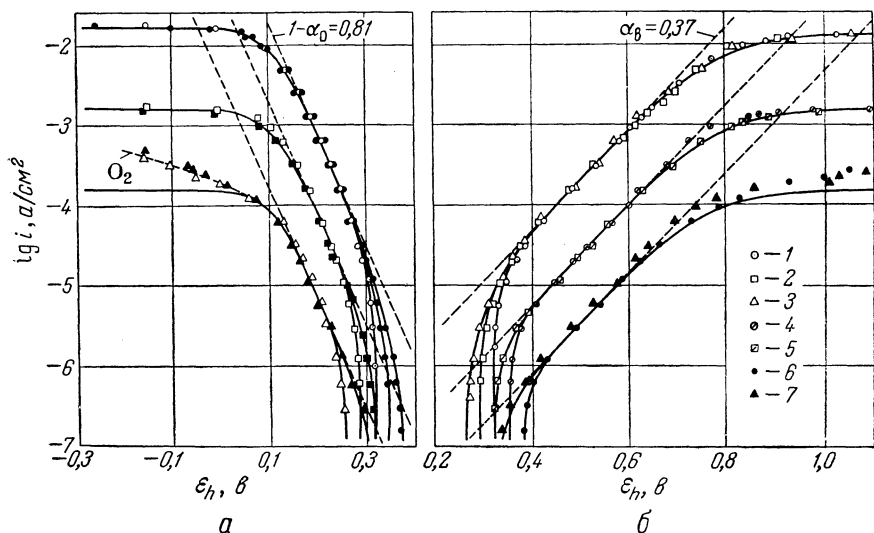


Рис. 178. Катодные (а) и анодные (б) кривые плотность тока — потенциал окислительно-восстановительного электрода хинон/гидрохинон на Pt в 1 M растворе KCl с фосфатным буфером [NaH_2PO_4 (0,02 M) + Na_2HPO_4 (0,02 M), pH = 6,65] при 25° C и перемешивании при различных концентрациях хинона и гидрохинона; штриховыми линиями показаны тафелевские прямые для перенапряжения перехода, вычисленные по уравнениям (2. 67) и (2. 68) (по Феттеру 47):

1 — 10^{-2} M $\text{H}_2\text{Q}/10^{-2}$ M Q; 2 — 10^{-2} M $\text{H}_2\text{Q}/10^{-3}$ M Q; 3 — 10^{-2} M $\text{H}_2\text{Q}/10^{-4}$ M Q;
 4 — 10^{-3} M $\text{H}_2\text{Q}/10^{-2}$ M Q; 5 — 10^{-3} M $\text{H}_2\text{Q}/10^{-3}$ M Q; 6 — 10^{-4} M $\text{H}_2\text{Q}/10^{-2}$ M Q;
 7 — 10^{-4} M $\text{H}_2\text{Q}/10^{-4}$ M Q.

хинона. Катодная плотность тока, напротив, пропорциональна концентрации хинона и не зависит от концентрации гидрохинона. В табл. 9 сопоставлены порядки реакций, получающиеся из этих концентрационных зависимостей.

ТАБЛИЦА 9

Порядки (z) электрохимических реакций окислительно-восстановительного электрода хинон/гидрохинон на платине (Индекс 1 — хинон (Q), 2 — гидрохинон (H_2Q); 3 — ионы водорода)

Область реакции перехода	pH	$z_{0, 1}$	$z_{в, 1}$	$z_{0, 2}$	$z_{в, 2}$	$z_{0, 3}$	$z_{в, 3}$
Катодная	< 5	+1,0	—	0	—	+1,0	—
	> 6	—	—	—	—	0	—
Анодная	< 5	—	0	—	+1,0	—	0
	> 6	—	—	—	—	—	-1,0

Влияние концентрации H^+ несколько более сложно, так как механизм в кислом растворе ($pH < 5$) отличается от механизма в нейтральном или щелочном растворе ($pH > 6$).

На рис. 179 и 180 показано влияние pH на анодную и катодную кривые плотность тока — напряжение. Отсюда в соответствии с рис. 147 и 148 по уравнениям (3. 49а, б) получены порядки $z_0, 3$ и $z_{в, 3}$ электрохимической реакции, приведенные в табл. 9.

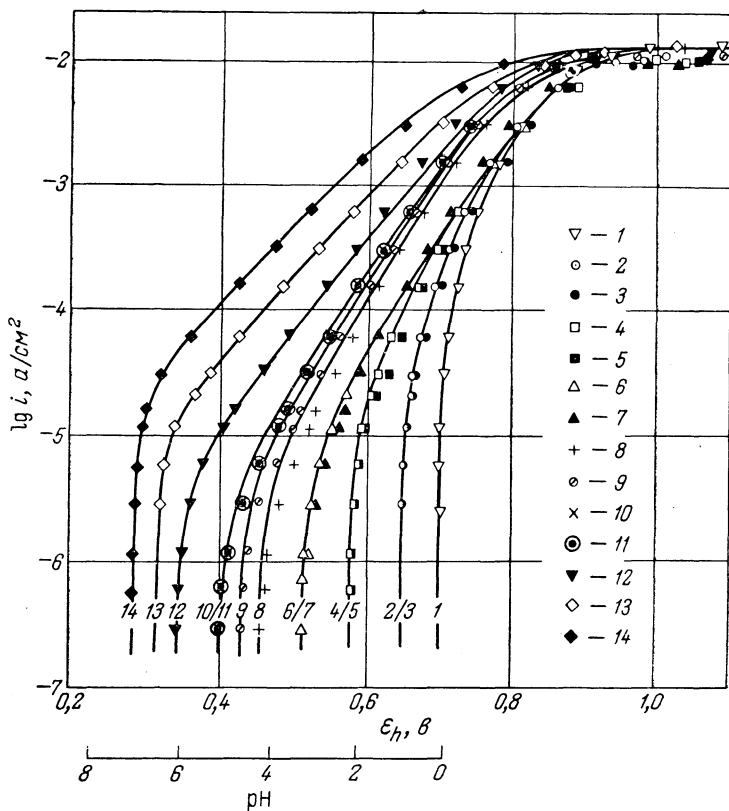


Рис. 179. Влияние pH ($0,2 \div 7,16$, буферная среда) на ход анодных кривых плотность тока — потенциал окислительно-восстановительного электрода хинон ($10^{-2} M$)/гидрохинон ($10^{-2} M$) на Pt при $25^\circ C$ и перемешивании при постоянной ионной концентрации $[Cl^-] = 1 M$; $[H^+] + [K^+] = 1 M$ (по Феттеру⁴⁷):

1 — $pH = 0,2$; 2 — $1,03$; 3 — $1,07$; 4 — $2,24$; 5 — $2,16$; 6 — $3,30$; 7 — $3,30$; 8 — $4,30$;
9 — $4,75$; 10 — $5,24$; 11 — $5,20$; 12 — $6,18$; 13 — $6,65$; 14 — $7,16$.

С использованием величин, приведенных в табл. 9, для вещества S_0 катодной области реакции перехода имеем:

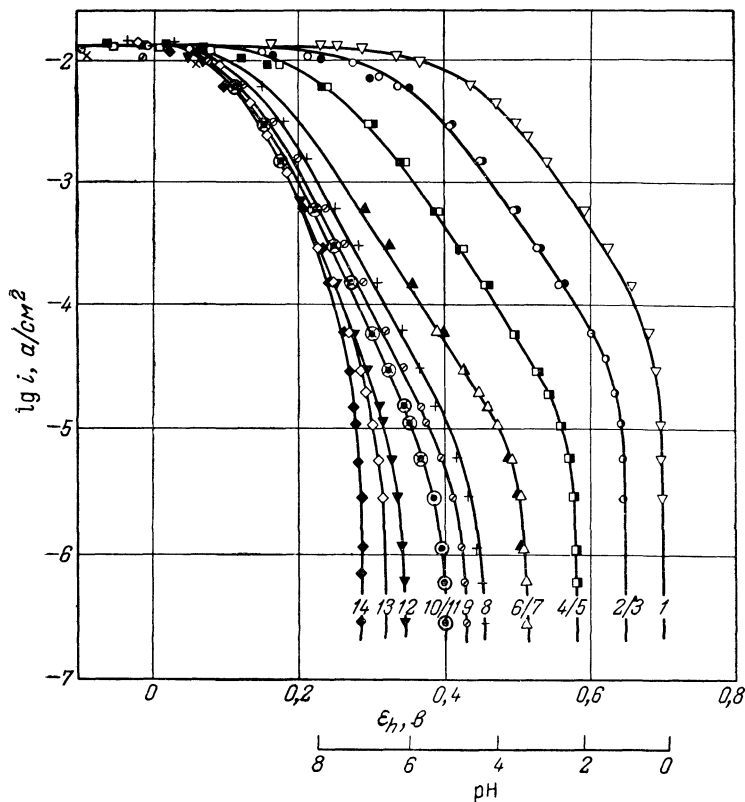
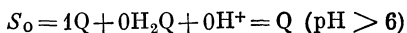
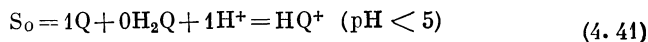
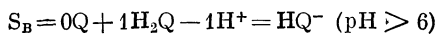
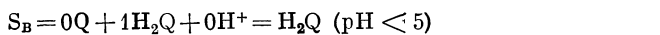
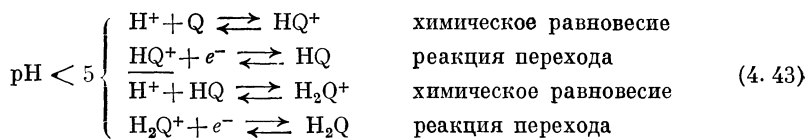


Рис. 180. Влияние pH на ход катодных кривых плотность тока — потенциал (по Феттеру⁴⁷). Условия и обозначения см. на рис. 179.

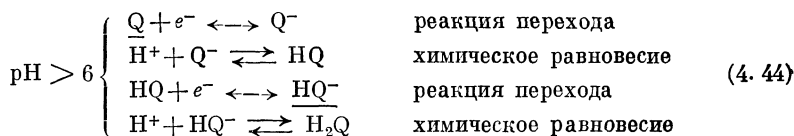
и для вещества S_B анодной области реакции перехода:



Поэтому механизм реакции (по Феттеру)⁴⁷ будет: в кислом растворе



в нейтральном или щелочном растворе



Тем самым подтвердились чисто гипотетические представления Михаэлиса⁵⁰ об окислении и восстановлении гидрохинона и хинона. Для выяснения кинетики процесса не имеет никакого значения, присутствует семихинон в измеряемой равновесной системе или нет.

§ 126. Электрод метиленовый голубой/лейкометиленовый голубой

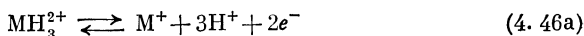
Согласно Кларку, Коэну и Гиббсу^{51, 52}, равновесный потенциал окислительно-восстановительного электрода метиленовый голубой/лейкометиленовый голубой при низких концентрациях метиленового голубого $c < 10^{-5} M$ в кислой среде ($\text{pH} < 4,5$) описывается уравнением Нернста

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_0 [\text{H}^+]^3}{c_B} \quad \text{при } E_{0,h} = +0,534 \text{ в}^* \quad (4.45a)$$

а в нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} > 6$) — уравнением

$$\varepsilon_0 = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_0 [\text{H}^+]}{c_B} \quad \text{при } E_{0,h}^1 = +0,226 \text{ в} \quad (4.45b)$$

Следовательно, в кислом растворе ($\text{pH} < 4,5$) суммарная электродная реакция



* c_0 — концентрация метиленового голубого, c_B — концентрация лейкометиленового голубого.

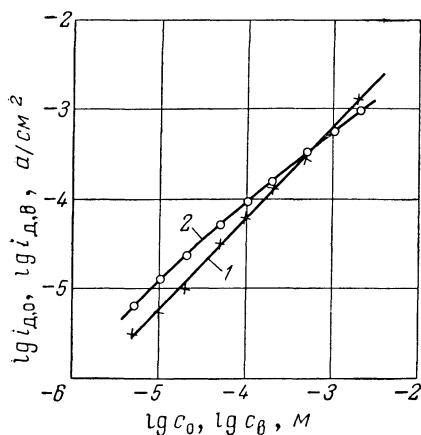
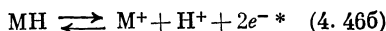


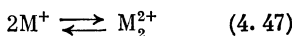
Рис. 181. Зависимость анодной $i_{д, в}$ (кривая 1) и катодной $i_{д, о}$ (кривая 2) предельных плотностей тока диффузии от концентрации лейкометиленового голубого (c_b) и метиленового голубого (c_o). Кривая 2 ($i_{д, о}$) вычислена по уравнению (4. 48) с подобранными значениями D_1/δ , D_2/δ и K (по Феттеру и Барделебену, ⁵³).

Это перенапряжение диффузии интересно особенно потому, что необходимо учитывать предшествующее химическое равновесие, т. е. димеризацию по уравнению (4. 47). Это равновесие при обеднении диффузионного слоя по метиленовому голубому должно постоянно восстанавливаться, так что в одной части диффузионного слоя диффундирует главным образом M^+ , а в другой — M_2^{2+} . Применение уравнений (2. 137) и (2. 138)

а в нейтральном или щелочном растворе ($pH > 6$)

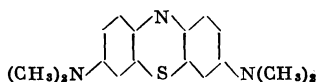


При более высоких концентрациях метиленового голубого ($c \geq 10^{-5}$ M) наблюдается отклонение равновесного потенциала от значения, выраженного уравнением (4. 45), которое Феттер и Барделебен ⁵³ объяснили димеризацией молекул метиленового голубого по уравнению



Измерения перенапряжения на электроде с метиленовым голубым на платине выполнены Феттером и Барделебеном ⁵³ с применением постоянного тока **. Даже при интенсивном перемешивании электролита перенапряжение оказывается чисто диффузионным.

* Через M обозначена незаряженная основа молекулы метиленового голубого без указания связей



так что M^+ — метиленовый голубой, а MH_2^{2+} — лейкометиленовый голубой.

** Необходимо упомянуть еще полярографические исследования с химико-аналитическими целями Брдички ⁵⁴, Кэя и Стонехилла ⁵⁵, Тачи ⁵⁶, Швабе и Берга ⁵⁷.

приводит к следующему выражению для предельной плотности тока диффузии

$$i_{л, 0} = -\frac{F}{\delta} (2D_1\bar{c}_1 + 4D_2\bar{c}_2) \quad (4.48)$$

как это нашли Феттер и Барделебен⁵³. Рис. 181 иллюстрирует согласие теории с экспериментом.

На рис. 182 воспроизведены кривые плотность тока — потенциал для перенапряжения диффузии с учетом димеризации (см. § 57). Нанесенные экспериментальные точки довольно точно

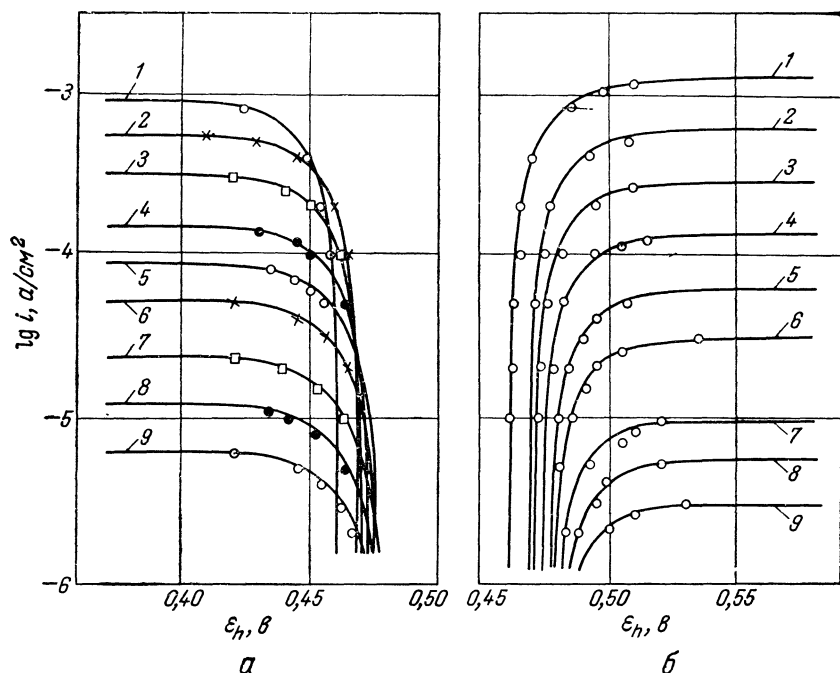


Рис. 182. Катодные (а) и анодные (б) кривые плотность тока — потенциал [вычислены для чистого перенапряжения диффузии с учетом равновесия диссоциации по ур. (4.47)] окислительно-восстановительного электрода метиленовый голубой/лейкометиленовый голубой на Pt в 1 н. растворе H_2SO_4 при $25^\circ C$, перемешивании и различных концентрациях и $c_0/c_B = 1$ (по Феттеру и Барделебену⁵³):

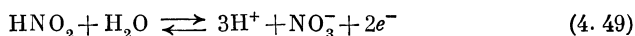
1 — $c_0 = c_B = 2 \cdot 10^{-3}$ М; 2 — 10^{-3} ; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$; 4 — $2 \cdot 10^{-4}$; 5 — 10^{-4} ; 6 — $5 \cdot 10^{-5}$; 7 — $2 \cdot 10^{-5}$; 8 — 10^{-5} ; 9 — $5 \cdot 10^{-6}$ М.

ложатся на кривые. Для константы димеризации принято значение $K = [M_2^{2+}]/[M^+]^2 = 2,6 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, которое подтверждается и из равновесного потенциала.

§ 127. Электрод $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$

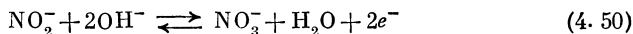
Для окислительно-восстановительного электрода азотная кислота/азотистая кислота необходимо рассмотреть большое число суммарных электродных реакций, так как в азотной кислоте, содержащей азотистую кислоту, помимо HNO_2 и NO_2^- , имеются в сравнительно высоких равновесных концентрациях еще различные окислы азота, такие как NO_2 , N_2O_4 , NO и N_2O_3 . Поэтому равновесный потенциал ε_0 можно представить различными уравнениями Нернста, относящимися к соответствующим суммарным электродным реакциям. Все они дадут одно и то же значение потенциала окислительно-восстановительного электрода, если в них ввести реальные равновесные активности (концентрации) отдельных видов молекул.

Самой важной суммарной электродной реакцией * является ⁵⁸ в кислом растворе



$$\text{при } E_{0, h} = +0,935 \text{ в}$$

в щелочном растворе



$$\text{при } E_{0, h} = +0,01 \text{ в}$$

Механизм суммарной электродной реакции на гладкой платине должен состоять из сложной последовательности реакций. Феттер ⁵⁹ выяснил механизм реакции этого электрода. Характерно возникновение анодной предельной плотности тока диффузии i_d , которая зависит от интенсивности перемешивания электролита и катодной предельной плотности тока реакции i_p , не зависящей от перемешивания. Предельная плотность тока i_p наблюдалась еще Монком и Эллингэмом ⁶⁰.

Как показано на рис. 183, анодная предельная плотность тока диффузии пропорциональна концентрации HNO_2 и не зависит

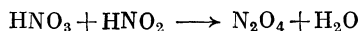
* В качестве суммарной электродной реакции можно взять также $\text{NO}_3^- + \text{NO} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2^- + e^-$ ($E_0 = +0,53 \text{ в}$) или $\text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + e^-$ ($E_0 = +0,90 \text{ в}$) и другие (*Gmelins Hdb. d. anorg. Chem.*, 8 Aufl., Bd. 4 [N], S. 894).

от концентрации HNO_3^* , катодная предельная плотность тока реакции i_p , не зависящая от перемешивания, также пропорциональна концентрации HNO_2 и растет при увеличении произведения $[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_3^-]$.

Более поздние исследования Феттера и Плита** показали, что i_p пропорциональна концентрации H^+ и только слабо зависит от концентрации ионов NO_3^- , что скорее можно рассматривать как независимость. Величина i_p примерно в 100 раз меньше, чем i_d .

Предельная анодная плотность тока i_d не зависит от состояния электрода, а катодная предельная плотность тока i_p зависит и существенно, как это характеризует рис. 184. Согласно критериям, изложенным в § 95, здесь речь идет о замедленности гетерогенной реакции в катодной области реакции перехода, так как наблюдается катодная предельная плотность тока реакции. Поэтому вещество S_0 реакции перехода возникает или расходуется по замедленной реакции.

На основании механизма химических реакций между HNO_3 , HNO_2 и различными окислами азота, установленным Абелем, Шмидом и сотр.⁶¹, для данного электрода замедленной реакцией является



Найденную экспериментально зависимость i_p от концентрации*** $i_p = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2]$ можно связать со скоростью определяющей гетерогенной стадией $\text{H}^+ + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$, за

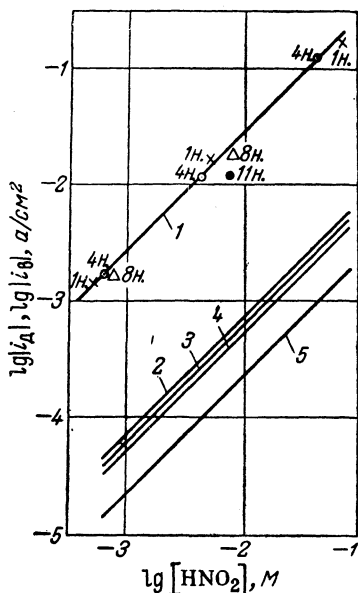


Рис. 183. Зависимость анодной предельной плотности тока диффузии (кривая 1) и катодной предельной плотности тока реакции (кривые 2, 3, 4, 5) на окислительно-восстановительном электроде $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ на Pt (гладкая) при 25°C от концентраций HNO_3 и HNO_2 (числа на кривой 1) (по измерениям Феттера^{59, 131}):
2 — $[\text{H}^+][\text{NO}_3^-] = 4,0$; 3 — $2,0$; 4 — $1,0$; 5 — $0,1$.

* Небольшое уменьшение i_d при увеличении концентрации HNO_3 связано, очевидно, с влиянием ее на отношение D/δ .

** Vetter K. J., Plieeth W., Дипломная работа, Свободный университет, Берлин, 1961 г.

*** По неопубликованным данным К. Феттера и В. Плита.

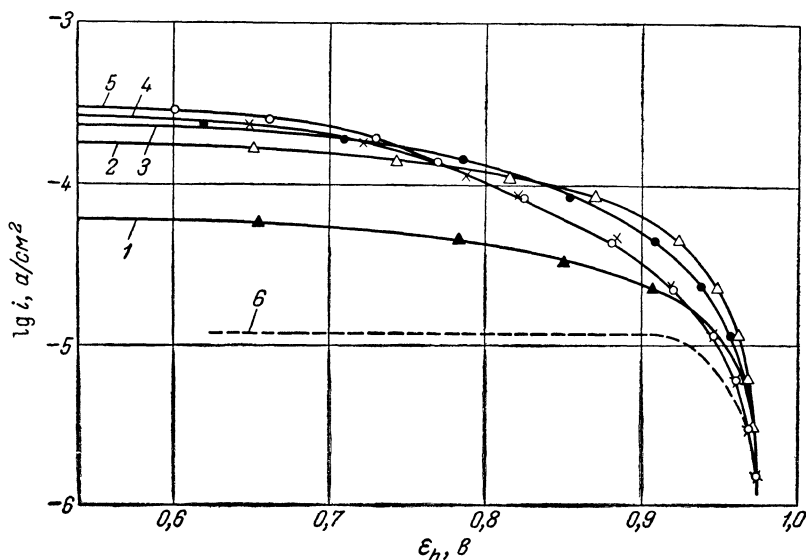


Рис. 184. Влияние состояния электрода на ход катодных кривых плотность тока — потенциал окислительно-восстановительного электрода HNO_3 ($1 M$)/ HNO_2 ($10^{-3} M$) на Pt при 25°C ; числа на кривых — последовательность измерений во времени (по Феттеру¹³¹):

1, 2, 3, 4, 5 — гетерогенная реакция; 6 — гомогенная реакция (теоретическая кривая).

которой следует быстрая реакция $\text{NO}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$. В отличие от найденной Абедем, Шмидом и сотр.^{61, 62} скорости гомогенной реакции

$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = -k[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_3^-] [\text{HNO}_2]$$

которая, по-видимому, может протекать и по сформулированному механизму, это означает, что по меньшей мере реакция $\text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ ускоряется в гетерогенных условиях. Так как катодная предельная плотность тока на гладкой платине не наблюдается, диссоциация HNO_2 с образованием NO_2 и NO может быть недостаточно быстрой.

По Феттеру⁶², сопротивление поляризации при постоянном токе $R_{\text{пол}}$ почти равно сопротивлению перехода $R_{\text{п}}$. Зависимость плотности тока обмена i_0 , вычисленной из сопротивления перехода $R_{\text{п}}$ по уравнению (2. 74), от концентрации в системе координат $\lg i_0$ и $\lg [\text{HNO}_2]$ линейна⁶², как это видно из рис. 185. Величина $R_{\text{п}}$ вычислялась по уравнению (2. 517) из $R_{\text{пол}}$ с учетом сопротивления диффузии $R_{\text{д}}$ по уравнению (2. 515) и сопротивления ре-

акции R_p по уравнению (2. 516). Наклоны прямых по уравнению (3. 54) соответствуют порядкам электрохимической реакции

$$z_{o, \text{HNO}_2} = +0,5 \text{ и } z_{в, \text{HNO}_2} = +1,0$$

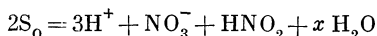
Точно также Феттер и Плит смогли определить порядки электрохимической реакции по ионам H^+ и NO_3^- . Оказалось, что

$$z_{o, \text{H}^+} = +1,5 \text{ и } z_{в, \text{H}^+} = 0$$

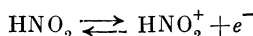
$$z_{o, \text{NO}_3^-} = +0,5 \text{ и } z_{в, \text{NO}_3^-} = 0$$

с коэффициентом перехода $\alpha = 0,41$.

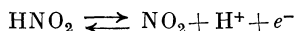
Поэтому концентрация окисленного вещества S_o реакции перехода определяется выражением $[S_o] = k \sqrt{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{NO}_3^-] \cdot [\text{HNO}_2]}$. Этому равновесию соответствует уравнение реакции



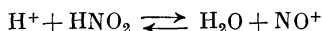
так что при $x = -1$ веществом S_o будет HNO_2^+ . Концентрация вещества S_b пропорциональна только $[\text{HNO}_2]$, так что веществом S_b будет HNO_2 . Поэтому реакцией перехода следует признать



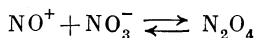
или



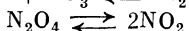
Согласно Феттеру^{59, 61}, в кислом растворе механизм реакции следующий:



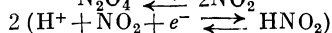
медленная гетерогенная химическая реакция



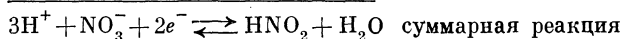
быстрая химическая реакция



быстрая химическая реакция



медленная реакция перехода



Как следует из кривых плотность тока — потенциал, помимо перенапряжений диффузии и реакции имеется еще перенапряжение перехода ($\alpha = 0,41$).

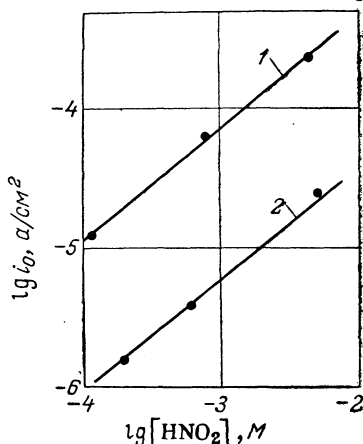
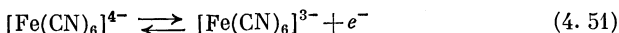


Рис. 185. Зависимость плотности тока обмена окислительно-восстановительного электрода $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ на Pt (гладкая) при 25°C в 7,2 н. (*кривая 1*) и 4,2 н. HNO_3 (*кривая 2*) от концентрации HNO_2 (по измерениям Феттера⁶²); $z_{в, \text{HNO}_2} = +1$; наклон кривых 0,80.

В нейтральном или щелочном растворе, по-видимому, протекает другая реакция перехода. Исследования в этом направлении еще продолжаются. При более высоких катодных перенапряжениях имеет место иная последовательность электрохимических реакций, которая ведет к другим продуктам, таким, как NH_2OH и NH_3 . Кинетика этого процесса также еще не ясна.

§ 128. Электрод $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Окислительно-восстановительный электрод с суммарной электродной реакцией



и нормальным потенциалом $E_0 = +0,466$ в изучен различными методами. Есин, Дерендяев и Ладыгин⁶³ измерили анодное и катодное перенапряжение при постоянном токе и различных концентрациях $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на платиновом и никелевом электродах. Наблюдавшаяся предельная плотность тока диффузии зависела от интенсивности перемешивания электролита, была пропорциональна концентрации ферри- и ферроцианида и по уравнению (2.91) приводила к ожидаемому значению D/δ . Перенапряжение оказалось чисто диффузионным. При исследовании перенапряжения в постоянном токе Петроцелли и Паолуцци⁶⁴ также обнаружили главным образом перенапряжение диффузии η_d с небольшой

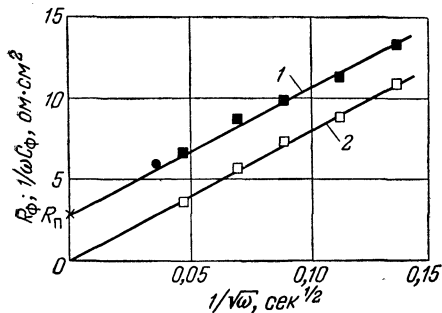


Рис. 186. Зависимость омической $R = R_{\text{П}} + R_{\text{д}}$ (кривая 1) и емкостной $[1/(\omega C_{\text{Ф}}) = 1/\omega C_{\text{д}}]$ (кривая 2) компонент фардаеевского импеданса $Z_{\text{Ф}}$ электрода $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10^{-3} M) на Pt в 1 M KCl при 20°C от частоты (по Рэндлсу и Сомертону⁶).

долей перенапряжения перехода при выполнении уравнения реакции (4.51).

При поляризации платины переменным током Рэндлс и Сомертон⁶ установили справедливость уравнения (2.520) для зависимости от ω омической ($R_{\text{Ф}}$) и емкостной ($1/\omega C_{\text{Ф}}$) компонент фардаеевского импеданса $Z_{\text{Ф}}$ при наложении перенапряжений перехода и диффузии. Рис. 186 иллюстрирует это соотношение для $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10^{-3} M)/ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10^{-3} M) в 1 M растворе KCl на платине с плотностью тока обмена $i_0 = RT/FR_{\text{П}} = 9$ а·см⁻². Это значение по порядку величины совпадает с данными Петроцелли⁶⁴.

Гальваностатические катодные измерения с включением, выполненные Делахеем и Маттаксом⁶⁵ на ртути в 4M растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1M растворе KCl, также показали преимущественно перенапряжение диффузии. Так как вначале в электролите ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ не содержится совсем, но он накапливается вблизи электрода при протекании тока, то справедливо уравнение для перенапряжения диффузии

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{f_0 \sqrt{D_B}}{f_B \sqrt{D_0}} + \\ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \end{aligned} \quad (4.52)$$

выведенное Караоглановым⁸. Уравнение (4.52) получается соответствующими преобразованиями уравнения (2.187)* с применением (2.235) для потенциала полуволны $E_{1/2}$. Данные, представленные на рис. 187, подтверждают уравнение (4.52) и более сложное соотношение для обратного окисления при изменении направления тока (кривая 2). Коэффициент наклона прямых равен 0,068 e. Это несколько повышенное значение свидетельствует о малой доле перенапряжения перехода. По той же причине прямая несколько смещается параллельно самой себе.

Ни один из упомянутых авторов не изучил влияния концентрации на перенапряжение перехода, так что еще ничего не известно о механизме реакции (вероятно, простом).

§ 129. Электрод оксалатный комплекс железа (III)/оксалатный комплекс железа (II)

Согласно Лингейну⁶⁶, Штакельбергу⁶⁷ и Рэндлсу⁶, при наличии в электролите большого избытка оксалат-ионов ($> 0,2 M$) протекает суммарная электродная реакция

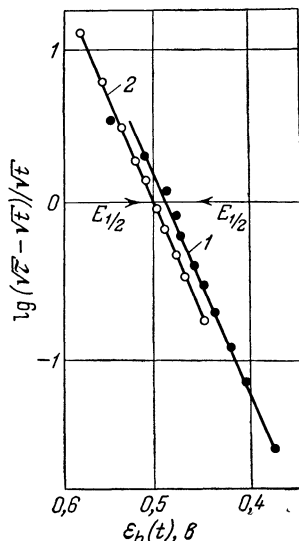
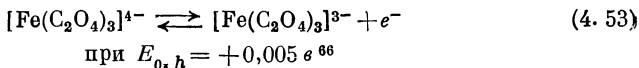
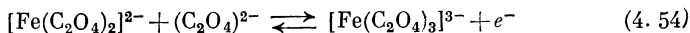


Рис. 187. Зависимость потенциала ε_h от времени при катодном гальваностатическом измерении с включением в 4 M растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1 M KCl на Hg при 30° C; наклон прямых 0,068 e (по Делахею и Маттаксу⁶⁵):

1 — рассчитано по уравнению (4.52); 2 — то же для обратного окисления при изменении направления тока.

* $v_3 = +1, v_2 = -1, n = 1$ по уравнению (4.51).

При меньшем избытке оксалата ($< 0,1 M$) триоксалатный комплекс Fe^{2+} диссоциирует, так что протекает суммарная электродная реакция

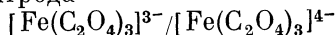


при $E_{0,h} = -0,035 \text{ в}^{6, 66, 68}$

Механизм реакции этого электрода еще не выяснен.

Однако Рэндлс и Сомертон⁶ выполнили тщательные измерения импеданса этого электрода на ртути, платине, золоте и серебре.

Омическая R_{Φ} и емкостная $1/(\omega C_{\Phi})$ компоненты фарадеевского импеданса соответствуют уравнению (2.520), и график их зависимости от $1/\sqrt{\omega}$ представляет собой параллельные прямые. По разности $R_{\Phi} - 1/\omega C_{\Phi} = R_{\Pi}$ было найдено сопротивление перехода, из которого по уравнению (2.74) получены плотности тока обмена $i_0 = 0,9 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ (Pt), $i_0 = 0,5 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ (Au), $i_0 = 0,1 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ (Ag) и $i_0 > 0,1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ (Hg) для электрода



в $0,5 M$ растворе $K_2C_2O_4$. При уменьшении избытка оксалата, по данным Рэндлса и Сомертона⁶, значительно снижается плотность тока обмена i_0 . Однако имеющийся экспериментальный материал еще недостаточен, чтобы из этой концентрационной зависимости по уравнению (3.54) сделать заключения о механизме реакции.

Рэндлс и Сомертон изучили также влияние посторонних веществ низкой концентрации на плотность тока обмена при постоянной

ионной концентрации. При этом равновесный потенциал не изменялся. При добавлении KCNS и желатины i_0 значительно снижается без изменения импеданса диффузии ($R_{\Pi} = R_{\Phi} - R_{\Pi} = 1/\omega C_{\Pi} = 1/\omega C_{\Phi}$), как это видно из рис. 188. Это влияние обуславливается изменением ζ -потенциала диффузного двойного слоя

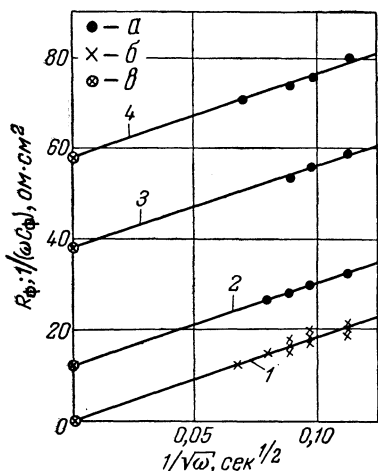


Рис. 188. Зависимость омической (а) и емкостной (б) компонент фарадеевского импеданса Z_{Φ} для электрода $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} / [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$ ($10^{-3} M$) в $0,5 M K_2C_2O_4$ на Hg от частоты при различных концентрациях желатины (по Рэндлсу и Сомертону⁶):

1 — без желатины; 2 — 0,015%; 3 — 0,019%; 4 — 0,024%; 5 — сопротивление перехода R_{Π} .

вследствие адсорбции этих веществ. Согласно уравнению (2. 22), изменение величины ζ -потенциала очень сильно сказывается на величине плотности тока обмена i_0 .

§ 130. Электрод $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$

О кинетике окислительно-восстановительного электрода $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ с суммарной электродной реакцией



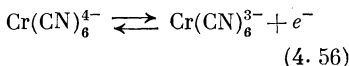
при $E_{0, h} = -0,40 \text{ в}$

мало известно. Только Рэндлс и Сомертон⁶ подтвердили уравнение (2. 520) для омической и емкостной компонент фарадеевского импеданса Z_{Φ} с линейной зависимостью их от $1/\sqrt{\omega}$. Для электрода Cr^{3+} (10^{-3} M)/ Cr^{2+} (10^{-3} M) в 1 M растворе KCl на ртути они определили $i_0 = 1,0 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$ [см. ур. (2. 74)]. Влияние концентрации на i_0 не изучалось.

§ 131. Электрод цианидный комплекс хрома (III)/цианидный комплекс хрома (II)

Кинетике окислительно-восстановительного электрода

$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$ с суммарной электродной реакцией



при $E_{0, h} = -1,05 \text{ в}$

посвящено немного работ. Рэндлс и Сомертон⁶ исследовали зависимость фарадеевского импеданса Z_{Φ} от частоты для электрода $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ (10^{-3} M)/ $\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$ (10^{-3} M) в 1 M растворе KCN на ртути и установили справедливость уравнения (2. 520) с линейной зависимостью омической R_{Φ} и емкостной $1/(\omega C_{\Phi})$ компонент от $1/\sqrt{\omega}$.

На рис. 189 показана эта зависимость. Из сопротивления перехода по уравнению (2. 74) вычислена плотность тока обмена $i_0 = 24 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$. Влияние

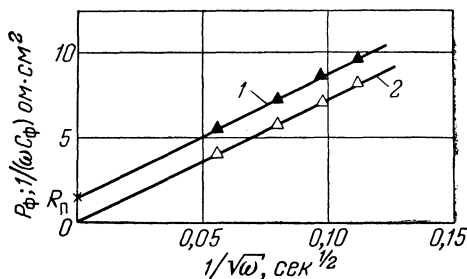


Рис. 189. Зависимость омической (кривая 1) и емкостной (кривая 2) компонент фарадеевского импеданса Z_{Φ}

на электроде $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (10^{-3} M)/ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10^{-3} M) в 1 M растворе KCN на Hg от частоты (по Рэндлсу и Сомертону⁶).

концентрации на i_0 , из которого можно было бы сделать заключение о механизме реакции, не изучалось.

Рэндлс и Сомертон⁶ исследовали влияние общей ионной концентрации на плотность тока обмена i_0 . В табл. 10 приведены результаты измерений для среды без KCl с изменяющейся концентрацией KCN и для среды с KCl, причем в последнем случае при таком же изменении концентрации KCN суммарная ионная концентрация сохранялась постоянной: $[KCN] + [KCl] = 1 \text{ M}$. Здесь i_0 изменялась не систематически.

ТАБЛИЦА 10

Влияние ионной концентрации на плотность тока обмена i_0 для электрода

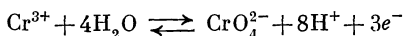
$[Cr(CN)_6]^{3-} (10^{-3} \text{ M}) / [Cr(CN)_6]^{4-} (10^{-3} \text{ M})$ в растворе KCN(c) + KCl(1-c) на Hg
(по Рэндлсу и Сомертону⁶)

°KCN моль/л	i_0 ма·см ⁻²			
	без KCl		с KCl	
	при 0° C	при 18° C	при 0° C	при 18° C
1,0	24	19,5	24	19,5
0,5	11	13,4	27,5	26
0,2	4,5	4,1	23	15,2
0,16	2,1	2,4	—	—
0,10	—	—	—	13

Без добавки KCl отрицательный ζ -потенциал* при уменьшении общей ионной концентрации, согласно уравнениям (1. 115) и (1. 113), принимает более высокое значение, так что концентрация анионов цианида хрома непосредственно у поверхности электрода в пределах диффузного двойного слоя уменьшается в соответствии с уравнением (2. 18). Поэтому и плотность тока обмена будет меньше [см. ур. (2. 22)] ($\epsilon_0 = \text{const}$). Ни в одном случае изменения концентраций KCN или KCl не повлияло на равновесный потенциал ϵ_0 .

§ 132. Электрод CrO_4^{2-}/Cr^{3+}

Кинетика электрода CrO_4^{2-}/Cr^{3+} с суммарной электродной реакцией



* Равновесный потенциал $\epsilon_0 = -1,05 \text{ в}$ значительно более отрицателен, чем потенциал электрокапиллярного максимума ртути $\epsilon_{\text{макс}} = -0,194 \text{ в}$. Согласно § 40, в отсутствие сильной адсорбции диполей или ионов ζ -потенциал тоже должен быть отрицательным.

и нормальным потенциалом $E_{0,h} \approx +1,3$ в до сих пор мало изучена. Имеется лишь несколько измерений кривых потенциал — время при катодных гальваностатических опытах с включением.

Подобные кривые потенциал — время (кривые заряжения) катодного восстановления хромата в 1 M растворе NaOH, снятые Делахеем и Маттаксом⁶⁵, показаны на рис. 190а. При более высоких токах, т. е. при меньших переходных временах τ легко различаются два переходных времени, откуда можно заключить,

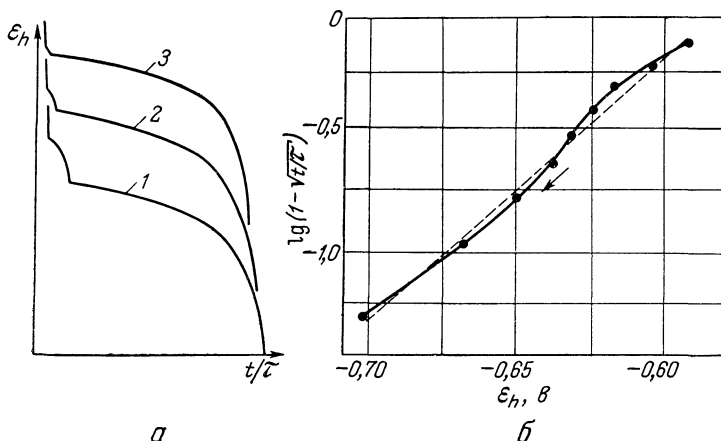


Рис. 190. Изменение потенциала после включения постоянного катодного тока при восстановлении хромата в 1 M NaOH на Hg при 30° С (по Делахею и Маттаксу⁶⁵):

а — время в долях переходного времени: 1 — $\tau_1 = 0,020$; 2 — $\tau_2 = 0,090$; 3 — $\tau_3 = 0,74$ сек; б — зависимость потенциала от $\lg(1 - \sqrt{t/\tau})$.

что суммарная реакция протекает по крайней мере в две последовательные стадии. Делахей и сотр.^{65, 69} предполагают образование Cr^{4+} .

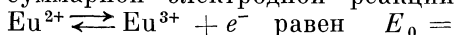
Изменение потенциала во времени при предположении о наличии только перенапряжения диффузии по уравнению (2. 187) или при наложении перенапряжений диффузии и перехода по уравнению (2. 534б) также было бы линейным в координатах $\epsilon(t)$, $\lg(1 - \sqrt{t/\tau})$. Это условие о наличии только η_d , согласно рис. 190б, не выполняется. Следовательно, соотношения более сложны.

При гальваностатических измерениях с включением произведение $i\sqrt{\tau}$, согласно уравнению (2. 183), для плоского электрода постоянно, если нет замедленных химических реакций (см. § 82). Это соотношение, по Мамантову и Делахею⁷⁰, более сложно для диффузии к ртутной капле с шаровой симметрией.

Произведение $i\sqrt{\tau}$ при меньших плотностях тока возрастает по мере того, как с ростом переходного времени толщина диффузионного слоя становится сравнимой с радиусом капли. Уравнение диффузии с шаровой симметрией, выведенное Мамантовым и Делакеем⁷⁰, было проверено на восстановлении $10^{-3} M$ раствора K_2CrO_4 в $1M$ растворе $NaOH$ на ртути.

§ 133. Электрод Eu^{3+}/Eu^{2+}

Измерениями импеданса поляризации при переменном токе и его зависимости от частоты Рэндлсу и Сомертону⁶ удалось определить плотность тока обмена окислительно-восстановительного электрода Eu^{3+}/Eu^{2+} в $1M$ растворах — KCl , KI и $KCNS$ на ртути. Во всех электролитах равновесный потенциал имеет одно и то же значение, так что комплексообразование не предполагается. Нормальный потенциал для суммарной электродной реакции



$$= -0,58 \text{ в. Для электрода } Eu^{3+}$$

($10^{-3} M$) / Eu^{2+} ($10^{-3} M$) на ртути

в $1 M$ растворах разных солей

найжены следующие значения

плотности тока обмена:

$$i_0 = 21 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2} \text{ в } 1M \text{ KCl}$$

$$i_0 = 160 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2} \text{ в } 1M \text{ KI}$$

$$i_0 = 800 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2} \text{ в } 1M \text{ KCNS}$$

Влияние концентрации на i_0 не изучено. Поляризация состоит из перенапряжений перехода и диффузии.

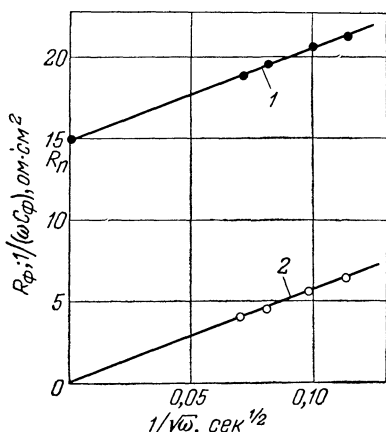
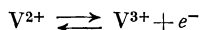


Рис. 191. Зависимость омической $R_{\Phi} = R_{\text{д}} + R_{\text{п}}$ (кривая 1) и емкостной $1/(\omega C_{\Phi}) = 1/(\omega C_{\text{д}})$ (кривая 2) компонент фарадеевского импеданса Z_{Φ} для V^{3+} ($5 \cdot 10^{-3} M$) / V^{2+} ($5 \cdot 10^{-3} M$) в $1 M$ растворе $HClO_4$ на Hg от частоты (по Рэндлсу и Сомертону⁶).

§ 134. Электрод V^{3+}/V^{2+}

Рэндлс и Сомертон⁶ исследовали перенапряжение с переменным током на окислительно-восстановительном электроде V^{3+}/V^{2+} с суммарной электродной реакцией



$$\text{при } E_{0, h} = -0,30 \text{ в}^6$$

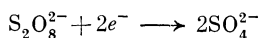
Установлено, что зависимость компонентов R_{Φ} и $1/(\omega C_{\Phi})$ фарадеевского импеданса Z_{Φ} от частоты выражается уравнением (2. 520) для замедленного перехода и диффузии, как это показано на рис. 191. Из сопротивления перехода $R_{\text{п}}$ определена плотность

тока обмена $i_0 = 2,0 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ [см. ур. (2. 74)]. Влияние концентрации на i_0 не определено, так что о механизме реакции ничего не известно.

Таким же образом Рэндлс и Сомертон⁶ определили плотность тока обмена на электроде оксалатный комплекс V^{3+} /оксалатный комплекс V^{2+} в $0,5 \text{ M}$ растворе $K_2C_2O_4$ на ртути с потенциалом $\varepsilon_0 = -0,80 \text{ в}$; она оказалась равной $0,14 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$.

§ 135. Восстановление персульфата и других анионов

При восстановлении персульфат-иона ($S_2O_8^{2-}$) по суммарной электродной реакции



Крюкова⁷¹ впервые обнаружила удивительную аномалию на катодных кривых плотность тока — потенциал. После достижения

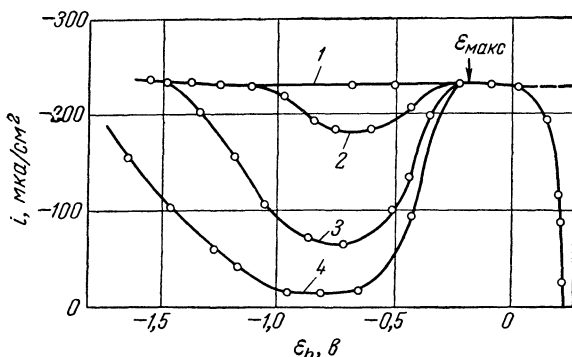


Рис. 192. Влияние концентрации Na_2SO_4 как индифферентного электролита на ход кривых плотность тока — потенциал восстановления 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ ($S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$) на вращающемся ($3,8 \text{ об} \cdot \text{сек}^{-1}$) медном амальгамированном дисковом электроде (по Фрумкин и Флорианович⁷²):

1 — 1 н. Na_2SO_4 ; 2 — 0,1 н.; 3 — 0,01 н.; 4 — нет Na_2SO_4 .

предельной плотности тока диффузии при дальнейшем увеличении катодного перенапряжения плотность тока падает и вновь повышается до предельной плотности тока диффузии после прохождения минимума (см. рис. 192—195). Явление это было подробно изучено Фрумкин с сотр. и другими авторами при восстановлении $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtCl_6^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $Pt(NO_2)_4^{2-}$, $RhCl_6^{3-}$, ClO_2^- , CdI_4^{2-} , $CuP_2O_7^{2-}$ и других анионов на ртутном и амальгамных электродах⁷²⁻⁷⁴, на свинце и кадмии⁷⁵, на меди⁷⁶ и на платине^{77, 78}.

Уменьшение катодной плотности тока, несмотря на увеличение перенапряжения, Фрумкин и Флорианович ⁷² объяснили возникновением отрицательного ζ -потенциала, отрицательнее потенциала Липпмана $\varepsilon_{\text{Л}}$ (см. § 43).

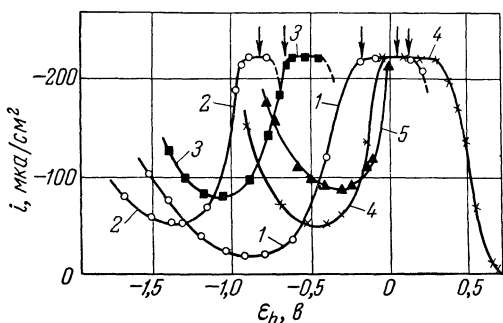


Рис. 193. Кривые плотность тока — потенциал восстановления

10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$) в присутствии 10^{-3} н. Na_2SO_4 на различных металлах, стрелками показан $\varepsilon_{\text{Л}}$ (по Фрумкину ^{78, 72, 78-77}):

1 — Hg; 2 — Cd; 3 — Pb; 4 — Pt; 5 — Cu.

с учетом ζ -потенциала, причем равновесный потенциал гораздо более положителен, так что $i = i_-$. При учете диффузии ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (в предельной плотности тока диффузии) имеем

$$c'_j = \bar{c}_j \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{\text{Д}}}\right) \cdot e^{-\frac{z_j F}{RT} \zeta} \quad (4.57)$$

Отсюда получается уравнение, выведенное Фрумкиным и Флорианович ⁷²:

$$\frac{i}{1 - \frac{i}{i_{\text{Д}}}} = -k_- \cdot \bar{c}_j \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \varepsilon} \cdot e^{(1-\alpha-z_j)\frac{F}{RT} \zeta} \quad (4.58)$$

Для анионов $-z_j$ отрицателен, поэтому $1 - \alpha - z_j > 0$, так что второе экспоненциальное выражение при отрицательных значениях ζ (< 0) может быть гораздо меньше 1. Этот второй фактор может превысить возрастание первого фактора, и в результате плотность тока уменьшится. По данным Фрумкина и Флорианович ^{72, 78}, при $1 - \alpha = 0,28$ и $z_j = -2$ для ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ основной фактор $(1 - \alpha - z_j)/(1 - \alpha) = 8,1$. Таким образом удалось полу-

При отрицательном ζ -потенциале, согласно уравнению (2.18), концентрация c'_j анионов S_j в диффузном двойном слое уменьшена по сравнению с концентрацией в электролите, так как заряд z_j для анионов отрицателен. Рис. 193 очень четко показывает, что исследованный эффект начинается только отрицательное потенциала Липпмана $\varepsilon_{\text{Л}}$.

Катодная плотность тока пропорциональна концентрации c'_j и, согласно уравнению (2.19б), зависит от потенциала ε

чить хорошее качественное согласие формы кривой с теорией, но остается еще определенное количественное различие.

Добавление электролита уменьшает величину ζ -потенциала, вследствие чего, согласно уравнению (4.58), должна увеличиться плотность тока. Рис. 192 и 194 подтверждают это предположение. При увеличении добавки индифферентного электролита плотность тока возрастает до максимально возможного значения, т. е. до i_d . Сравнение рис. 192 и 194

показывает^{72, 73}, что добавка трехвалентных ионов La^{3+} значительно эффективнее, чем добавка одновалентных ионов Na^+ ,

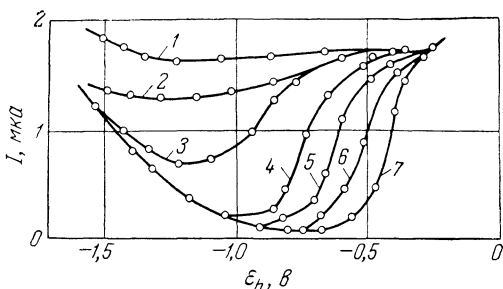


Рис. 194. Влияние концентрации ионов La^{3+} на ход кривых ток — потенциал восстановления

10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ ($S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$) на капельном ртутном электроде (по Фрумкин⁷⁸):

- 1 — $[La^{3+}] = 50 \cdot 10^{-6}$ М; 2 — $20 \cdot 10^{-6}$ М; 3 — $15 \cdot 10^{-6}$ М; 4 — $9 \cdot 10^{-6}$ М; 5 — $6 \cdot 10^{-6}$ М; 6 — $3 \cdot 10^{-6}$ М; 7 — нет La^{3+} .

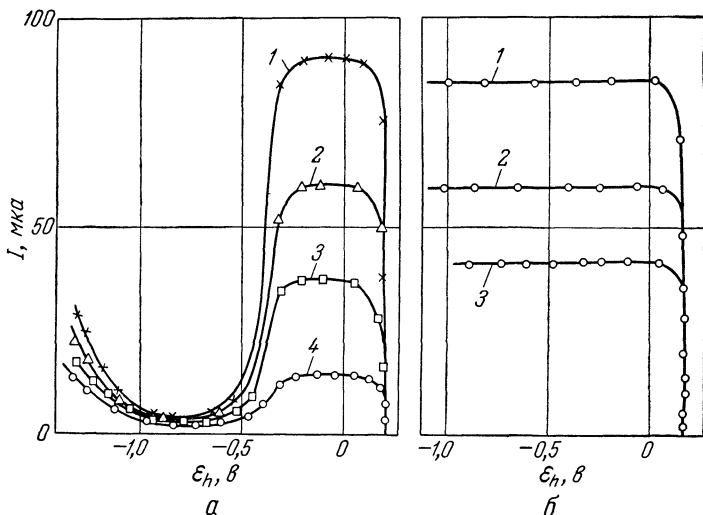


Рис. 195. Влияние скорости вращения m (об·сек⁻¹) медного амальгамированного дискового электрода на ход кривых сила тока — потенциал восстановления $2 \cdot 10^{-3}$ н. $K_2S_2O_8$ (по Флорианович и Фрумкин⁷⁹):

- а — без добавки индифферентного электролита: 1 — $m = 9,50$ об·сек⁻¹, 2 — 4,50, 3 — 1,85, 4 — 0,25;
 б — с добавкой 1 н. Na_2SO_4 : 1 — $m = 9,00$ об·сек⁻¹, 2 — 4,20, 3 — 2,30.

что также следовало ожидать в соответствии с уравнениями (2. 18) и (4. 58). По Николаевой, Дамаскину и Акопяну ⁷⁸, даже различие размеров одновалентных ионов в ряду щелочных металлов Cs — Li оказывает существенное влияние на плотность тока и, следовательно, на форму кривой. Согласно этим представлениям, при своих минимальных значениях сила тока не должна существенно зависеть от скорости вращения дискового электрода или предельной плотности тока диффузии i_d , что также удалось подтвердить Флорианович и Фрумкин ⁷⁹. Рис. 195 иллюстрирует этот эффект.

Кинетика реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ еще не выяснена. Фрумкин ⁷⁸ считает возможной реакцию $S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^- + SO_4^{2-}$ с последующей реакцией $SO_4^- + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$, т. е. предполагаются две различные реакции перехода.

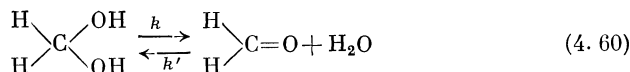
§ 136. Электрод формальдегид/метанол

Окислительно-восстановительный потенциал электрода формальдегид/метанол (метилловый спирт), очевидно, из-за слишком малой плотности тока обмена не известен. Однако при катодном восстановлении на ртути протекает суммарная электродная реакция



причем в водном растворе формальдегид гидратирован. В целом, механизм этого электрода еще не выяснен, но уже имеются важные частные результаты.

При восстановлении формальдегида на капельном ртутном электроде, по данным Веселого и Брлички ⁸⁰⁻⁸², а также Бибера и Трюмплера ⁸³, возникает полярографический ток, обусловленный медленной гомогенной предшествующей реакцией диссоциации гидратированного формальдегида



Наблюдающийся предельный ток значительно меньше тока, вычисленного по уравнению Ильковича (2. 227) с использованием обычного коэффициента диффузии формальдегида (около $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$). Предельные токи сильно зависят от pH, как это было установлено также Ягодой ⁸⁴, Винкелем и Проске ⁸⁵ и Бойдом и Бамбахом ⁸⁶. В буферных растворах * токи пропорциональны концентрации формальдегида ^{84, 86}. На рис. 196 показана зависимость предельных токов от pH, полученная Брличкой.

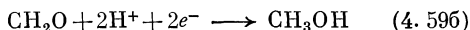
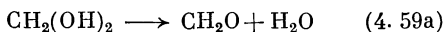
* В небуферном растворе (KCl) предельный ток пропорционален ^{81, 84} c^2 .

Брдичка^{81, 82} вычислил константу скорости k дегидратации по методу Коутецкого⁸⁷ [см. ур. (2. 344)] с использованием табл. 7 на основе дифференциального уравнения (2. 337)

$$k = k_{H_2O} + k_{OH^-} [OH^-] + k_B [H_2BO_3^-] \quad (4. 61)$$

Так как константа равновесия * $K = [CH_2O]/[CH_2(OH)_2] = k/k' \approx 10^{-4}$ известна не точно, то Брдичка смог получить только значения $Kk_{H_2O} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$, $Kk_{OH^-} = 0,58 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $Kk_B = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. В небуферных растворах, в которых значение рН в ходе реакции изменяется за время жизни капли, Брдичка^{81, 82} установил полное соответствие с представлением о предварительной дегидратации метиленгликоля.

Следовательно, суммарная электродная реакция (4. 59) состоит из последовательности реакций



Кинетика электрохимической реакции (4. 59б) с двухэлектронным переходом еще не ясна.

§ 137. Полярографический ток реакции с предшествующей химической стадией

Исследования полярографических токов реакции часто используются для определения констант скоростей реакций. Речь идет главным образом о кислотной диссоциации и рекомбинации ионов слабых органических кислот. Согласно Брдичке и Визнеру^{90, 91, 92}, *недиссоциированная органическая молекула восстанавливается при более положительном потенциале, чем анион A^-* . Однако при достаточно высоких значениях рН концентрация (\bar{c}) недиссоциированных молекул НА может быть очень низкой по

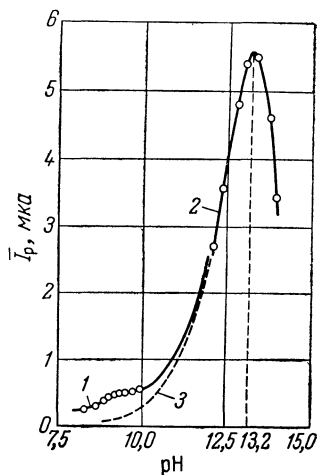


Рис. 196. Зависимость полярографического тока реакции от рН на капельном ртутном электроде при восстановлении формальдегида ($4 \cdot 10^{-3} M$) при $m = 1,877 \text{ мг} \cdot \text{сек}^{-1}$, $\bar{\phi} = 2,61 \text{ сек}$ (по Брдичке^{81, 82}):

1 — в боратном буфере; 2 — в растворе гидроксида натрия; 3 — без влияния борат-ионов. Кривые 1, 2 и 3 вычислены теоретически.

* Из измерений ультрафиолетовых спектров Бибера и Трюмплера⁸³. См. также^{88, 89}.

сравнению с концентрацией анионов (\bar{c}_j) и для слабых кислот, так что восстановление НА, поставляемых только диффузией, дало бы только очень небольшой полярографический предельный ток. Если, однако, восстанавливающиеся молекулы НА достаточно быстро возникают вновь по реакции рекомбинации $H^+ + A^- \rightarrow \rightarrow$ НА внутри реакционного слоя, прилегающего к поверхности электрода, то ток может достигнуть гораздо больших величин \bar{I}_p .

Скорость образования недиссоциированных молекул НА (v) равна

$$v = \frac{d[НА]}{dt} = k_{\text{рек}} [H^+] \cdot [A^-] - k_{\text{дисс}} [НА] \quad (4.62)$$

В электролите с высокой буферной емкостью величину рН, т. е. величину $[H^+]$, можно считать постоянной, так что в уравнение (2. 336) можно подставить $k_j = k_{\text{рек}} [H^+]$. Соответственно константа равновесия этой реакции $K = k_j/k = k_{\text{рек}} [H^+]/k_{\text{дисс}} = = [H^+]/K_K$ с $K_K = [H^+] \cdot [A^-]/[НА]$ — константой диссоциации кислоты. Тогда константу скорости диссоциации $k = k_{\text{дисс}}$ можно определить из уравнения (2. 356)

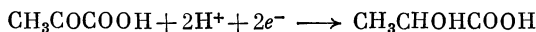
$$k_{\text{дисс}} = \frac{1,52 K_K^2}{M^2 \Phi} \left[\frac{\bar{I}_p}{(\bar{I}_d - \bar{I}_p) [H^+]} \right]^2 * \quad (4.63)$$

$$\text{где } \bar{I}_d = -6,07 \cdot 10^4 \cdot \frac{n}{v} ([A^-] + [НА]) (D^*)^{1/2} m^2 / s \Phi^{1/2}$$

$$D^* = D_{НА} \frac{1 + D_A [H^+]/D_{НА} K_K}{1 + [H^+]/K_K} \quad (4.63a)$$

$$M = \frac{D_{НА}/D_A + [H^+]/K_K}{1 + [H^+]/K_K} \sqrt{\frac{D_{НА}}{D_A}} \quad (4.63b)$$

Так как анионы A^- также восстанавливаются, правда при более отрицательном потенциале, чем недиссоциированные молекулы НА, то в этой области более отрицательных потенциалов полярографический ток вновь возрастает, благодаря непосредственному восстановлению анионов, до значения общего предельного тока диффузии $\bar{I}_d [A^-] + [НА]$. На рис. 197 показаны такие двух-ступенчатые полярограммы пировиноградной кислоты по Брдичке⁹² и Коутецкому⁹³ в буферных растворах с различными рН, которым отвечает суммарная электродная реакция



Из этих полярограмм можно получить как \bar{I}_p , так и \bar{I}_d , так что по уравнению (4. 63) можно определить константу скорости диссо-

* $1,52 = 100/21\pi$.

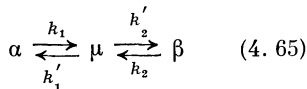
ТАБЛИЦА 11

Константы скорости диссоциации ($k_{\text{дисс}}$), рекомбинации ($k_{\text{рек}}$) и константа диссоциации $K_{\text{к}}$ кислот, вычисленные Брдицкой⁹⁰ по методу Коутецкого⁸⁷ из полярографических предельных токов реакций

Кислота	$k_{\text{рек}}$ моль ⁻¹ ·л·сек ⁻¹	$k_{\text{дисс}}$ сек ⁻¹	$K_{\text{к}}$ моль·л ⁻¹	Литература
Пировиноградная	$7,08 \cdot 10^8$	$2,24 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	95
»	$4,58 \cdot 10^9$	$1,82 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-3}$	92, 93
3,4-Диметоксипировиноградная	$5,76 \cdot 10^{11}$	$4,60 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^{-4}$	96
Триметилпировиноградная	$5,7 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-3}$	95
Фенилпировиноградная	$2,57 \cdot 10^{10}$	$5,37 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	96
Дифенилпировиноградная	$6,6 \cdot 10^{10}$	$1,10 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	96
Фенилглиоксильная	$1,15 \cdot 10^{12}$	$7,20 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{-2}$	92, 93
»	$3,9 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{-2}$	106
<i>цис</i> -β-Ацетилакриловая	$3,87 \cdot 10^9$	$1,06 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	97
<i>транс</i> -β-Ацетилакриловая	$2,93 \cdot 10^{11}$	$7,90 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	97
Пиколиновая (α)	$8,67 \cdot 10^{10}$	$3,08 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	98
Никотиновая (β)	$1,42 \cdot 10^8$	$2,53 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	98
Изоникотиновая (γ)	$2,06 \cdot 10^{11}$	$2,59 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^{-5}$	98
Малеиновая	$2,0 \cdot 10^{10}$	$2,8 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	99
Цитраконовая	$1,2 \cdot 10^9$	$6,1 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	99
Фумаровая	$1,7 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^6$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	99
<i>n</i> -Азобензолмонокарбоновая	$5,5 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-5}$	103
Винилхлоруксусная	$8,41 \cdot 10^4$	$2,43 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	104
Щавелевая	$5,5 \cdot 10^7$	$2,09 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	105
Гидроксиламин	$1,94 \cdot 10^{13}$	$1,73 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	100
Нитрозофенилгидроксиламин	$8,3 \cdot 10^9$	$4,37 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	101
Гидроксиламин- <i>o</i> -метилловый эфир	$7,76 \cdot 10^{11}$	$1,74 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	102

Примером расчета является рассмотренное в § 136 восстановление формальдегида^{80-83, 94} с предшествующей дегидратацией гидратированного формальдегида. Ток реакции при восстановлении дегидроаскорбиновой кислоты также обусловлен предшествующей дегидратацией^{94, 107}.

Лос и Визнер^{108, 94} исследовали расщепление циклоацетальной формы *d*-глюкозы и обратную ей реакцию (мутаротация). Из поляррографических токов реакции восстановления глюкозы в альдегидной форме (μ) определены константы скорости k_1, k'_1, k_2, k'_2 (см. табл. 12), значение которых ясно из схемы реакций:



Далее в табл. 12 приведены константы скорости расщепления циклоацетальной формы различных альдоз при $pH = 7,75$, определенные Делахеем и Страсснером^{49, 109}.

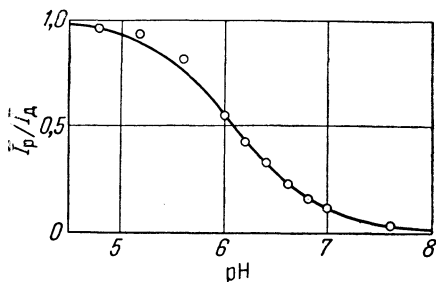


Рис. 198. Зависимость поляррографического предельного тока восстановления недиссоциированной формы пировиноградной кислоты (общей концентрации $4,5 \cdot 10^{-4} M$) от pH при наличии предшествующей медленной рекомбинации ионов (см. поляррограммы рис. 197). Кривая вычислена [по ур. (4.64)] при $k_{дисс} = 1,82 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, $K_R = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $M \sqrt{D} = 1,75$.

ТАБЛИЦА 12

Константы скорости расщепления циклоацетальной формы альдоз по поляррографическим токам реакции

Вещество	$k, \text{сек}^{-1}$	Литература
<i>d</i> -Глюкоза $\alpha \rightarrow \mu$	$5,80 \cdot 10^{-3} (k_1)$	Лос и Визнер (1953)
$\beta \rightarrow \mu$	$1,77 \cdot 10^{-3} (k_2)$	
$\mu \rightarrow \alpha$	69 (k'_1)	
$\mu \rightarrow \beta$	37 (k'_2)	
<i>l</i> -Арабиноза	65,5	Делахей и Страсснер (1952)
<i>d</i> -Ксилоза	52,0	
<i>d</i> -Галактоза	23,2	
Манноза	14,7	
Декстроза	6,40	

Для определения константы скорости диссоциации и рекомбинации муравьиной и уксусной кислот Делахей и Фильштих¹¹⁰ использовали соотношения для переходного времени τ_p при восстановлении азобензола с потреблением H^+ -ионов. Согласно уравнению (2. 539), произведение $i\sqrt{\tau_p}$ при гальваностатических измерениях линейно зависит от плотности тока i , если имеет место медленная реакция, в данном случае возникновение H^+ -ионов по реакции диссоциации. По уравнениям (2. 539) или (3. 19) можно определить константу скорости из наклона прямой $i\sqrt{\tau_p} - i$.

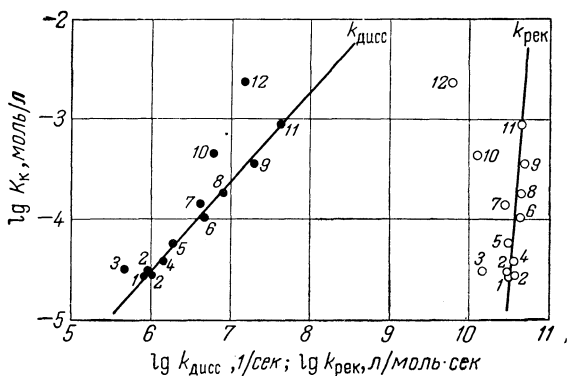


Рис. 199. Константы скорости гомогенной диссоциации $k_{дисс}$ и рекомбинации $k_{рек}$ слабых органических кислот, определенные методом фарадеевского выпрямления высокого уровня в электролите 1 M LiCl при 20° C (по Баркнеру, Нюрнбергу и Больцману⁶¹⁵):

1 — пропионовая; 2 — *n*-валериановая; 3 — *n*-масляная; 4 — уксусная; 5 — *n*-оксисбензойная; 6 — фенилуксусная; 7 — бензойная; 8 — *m*-оксисбензойная; 9 — муравьиная; 10 — молочная; 11 — миндальная; 12 — салициловая.

При проверке уравнения (2. 539) Делахей и Фильштих¹¹⁰ нашли константы скорости диссоциации $k_{дисс}$ и рекомбинации $k_{рек}$ муравьиной и уксусной кислот в 50%-ном водном метаноле:

	$k_{рек},$ $моль^{-1} \cdot л \cdot сек^{-1}$	$k_{дисс},$ $сек^{-1}$	$K_к$
НСООН . . .	$1 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
СН ₃ СООН . .	$9 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Значения $k_{рек} = 4,5 \cdot 10^{10} моль^{-1} \cdot л \cdot сек^{-1}$ и $k_{дисс} = 8 \cdot 10^5 сек^{-1}$, найденные Айгеном и Схоеном¹¹¹ для уксусной кислоты в воде из вторичного эффекта Вина, хорошо совпадают с приведенными здесь значениями¹¹².

Из этого раздела видно, что полярографическое исследование предельных токов реакции, несмотря на довольно сложную теорию,

развились в простой метод [см. ур. (4. 64)] определения констант скоростей.

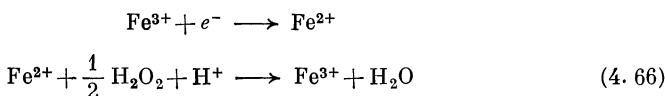
Введенный Баркером и Нюрнбергом метод «фарадеевского выпрямления высокого уровня» (см. § 85) применим также для определения констант скоростей гомогенной диссоциации $k_{\text{дисс}}$ и рекомбинации $k_{\text{рек}}$ слабых органических кислот.

На рис. 199 эти константы скорости приведены в зависимости от констант диссоциации $K_{\text{к}}$. Примечательно, что все величины $k_{\text{рек}}$ примерно равновелики и соответствуют величинам скоростей реакции в воде с замедленной диффузией. Данные Брдички по величинам $k_{\text{рек}}$, приведенные в табл. 11, отчасти существенно отличаются от данных рис. 199, так что здесь, возможно, были измерены константы скорости реакций, которые предшествуют собственно диссоциации.

§ 138. Полярграфический ток реакции с последующей химической стадией

При последующей химической реакции из продукта первичной реакции вновь возникает полярграфически активное восстанавливающееся вещество. В § 74 этот тип реакций был рассмотрен как *случай А* ¹¹³.

Кольтоф и Пэрри ¹¹⁴ установили, что при полярграфическом восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} в присутствии H_2O_2 высота волны $\bar{I}_{\text{д}}$ при потенциалах, при которых H_2O_2 еще не восстанавливается ($\epsilon_h \simeq +0,45 \text{ в}$), намного выше, чем в отсутствие H_2O_2 . Допускается следующий ряд реакций:



По точной теории Коутецкого ^{87, 115} [см. ур. (2. 350) и (2. 348)] с учетом выражения для скорости реакции

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = k^*[\text{Fe}^{2+}] \quad (4. 67)$$

для отношения среднего предельного тока \bar{I} к предельному току диффузии $\bar{I}_{\text{д}}$ получается уравнение *

$$\frac{\bar{I}}{\bar{I}_{\text{д}}} = 0,812 \sqrt{k[\text{H}_2\text{O}_2] \vartheta} \quad (4. 68)$$

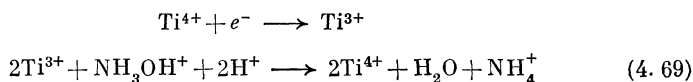
* В уравнении (2. 337) $k_j = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ и $k = 0$, так что $k = k[\text{H}_2\text{O}_2]$. Вторым членом в уравнении (2. 350) можно пренебречь, так как $\bar{I}/\bar{I}_{\text{д}} \gg 1$.

Совпадение константы скорости

$$k = 75 \text{ сек}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$$

вычисленной из измерений Кольтгофа и Пэрри ¹¹⁴ и Поспишила ¹¹⁶, со значением, найденным Баксендейлом, Эвансом и Парком ¹¹⁷, удовлетворительное. Измерения Делахейя и Стила ¹¹⁸ также дали близкое значение. Эти авторы ¹¹⁸ и Миллер ¹¹⁹ уже пытались использовать измерения с учетом роста капли. Но только Коутецкий ¹¹⁵ разработал точный метод.

Другим примером последующей реакции является изученное Блажеком и Корытой ¹²⁰ восстановление ионов Ti^{4+} в присутствии гидроксилamina. Возникающие при этом ионы Ti^{3+} восстанавливают гидроксилamin-ион NH_3OH^+ , причем ионы Ti^{3+} вновь окисляются до Ti^{4+} , так что возникает полярографический предельный ток, который зависит от скорости этой последующей реакции окисления. Протекают реакции ¹²¹:



Выражение для скорости

$$\frac{d[\text{Ti}^{4+}]}{dt} = k [\text{Ti}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3\text{OH}^+] \quad (4.70)$$

по теории Коутецкого ¹¹⁵, приводит к уравнению высоты волны *

$$\frac{\bar{I}}{I_d} = 0,812 \sqrt{k [\text{NH}_3\text{OH}^+] \vartheta} \quad (4.71)$$

которое соответствует уравнению (4.68).

Из измерений Блажека и Корыта ¹²⁰ получена константа скорости

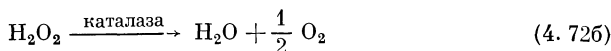
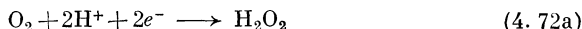
$$k = 42 \pm 1,2 \text{ сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$$

которая хорошо совпадает с величиной, найденной при исследовании гомогенной реакции Ti^{3+} с NH_3OH^+ .

Восстановление O_2 в присутствии каталазы, изученное Брдичкой, Визнером и Шеферном ¹²², также является примером последующей реакции, скорость которой определяет полярографический ток. На первой стадии полярографического восстановления O_2

* В уравнении (2.337) $k_j = k [\text{NH}_3\text{OH}^+]$ и $k = 0$, так что $\kappa = k [\text{NH}_3\text{OH}^+]$. Так как $\bar{I}/I_d \gg 1$, то вторым членом уравнения (2.350) можно пренебречь.

образуется H_2O_2 , которая разлагается каталазой на H_2O и O_2 . Следовательно, протекают реакции:



так что суммарная реакция



Следовательно, при очень высокой скорости реакции в присутствии каталазы в более значительной концентрации первая волна восстановления O_2 (4.72в) вдвое выше, чем при малой скорости реакции [см. ур. (4.72a)]. Рис. 200 поясняет это соотношение.

Коутецкий, Брдичка и Гануш¹²³ смогли удовлетворительно решить задачу с наложением диффузии и реакции; уравнение для скорости процесса имеет вид

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k[\text{каталаза}] \cdot [H_2O_2] \quad (4.73)$$

Они получили для константы скорости реакции k значение

$$k = 1,7 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Коутецкий и Корыта^{124, 125} рассмотрели пример с последующей реакцией второго порядка. При полярграфическом восстановле-

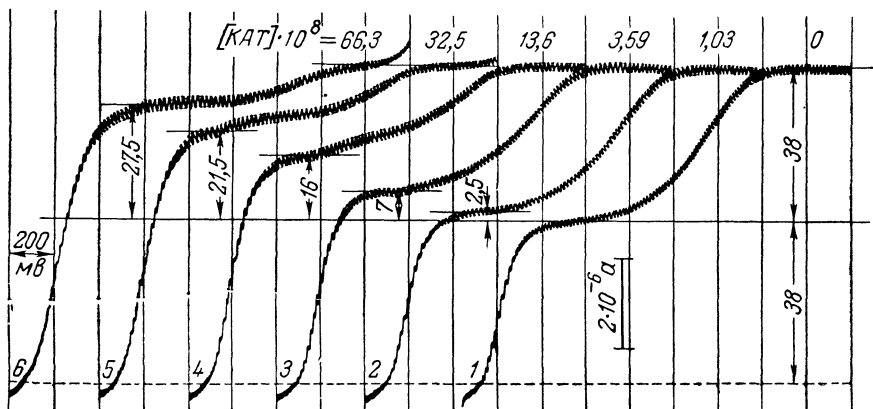
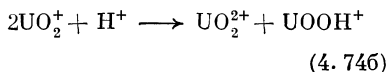
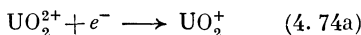


Рис. 200. Влияние каталазы (числа на полярграфических кривых — концентрация каталазы) на полярграфическое восстановление O_2 (воздух) в фосфатном буфере при $pH = 7,1$, $22^\circ C$, $m = 3,28 \text{ мг} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $\phi = 2,92 \text{ сек}$ (по Коутецкому, Брдичке и Ганушу¹²³). Чувствительность $1/40$.

нии уранил-иона UO_2^{2+} возникает волна восстановления, возрастающая при увеличении концентрации H^+ . Этот факт Герасименко¹²⁶, Кольцгоф и Гаррис¹²⁷, Керн и Орлеманн^{128, 129}, а также Дьюк и Пинкертон¹³⁰, исследовавшие эту реакцию, связали с протеканием следующих стадий:



Равновесие диспропорционирования сильно смещается вправо, в сторону образования соединений U^{4+} и U^{6+} .

По реакции (4.74b) уранил-ион UO_2^{2+} возникает вновь, так что полярографический предельный ток \bar{I} становится больше диффузионного \bar{I}_d , соответствующего реакции (4.74a). На основе теории Коутецкого и Корыта¹²⁴ для последующей реакции второго порядка можно написать

Рис. 201. Полярографическое восстановление UO_2^{2+} с последующим диспропорционированием при $[\text{ClO}_4^-] = 0,5 \text{ M}$ и $\zeta = 2k_0 [\text{UO}_2^{2+}] \times [\text{H}^+] \phi$ (по Корыте и Коутецкому¹²⁵):
 1 — $[\text{UO}_2^{2+}] = 8,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\phi = 4,2 \text{ сек}$;
 $[\text{H}^+]$ — переменная; 2 — $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$;
 $\phi = 4,2 \text{ сек}$; $[\text{UO}_2^{2+}]$ — переменная; 3 —
 $[\text{UO}_2^{2+}] = 8,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$; ϕ —
 переменный.

$$\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} D_i \zeta^i \quad \text{и} \quad \zeta = 2\bar{c}_0 k \phi \quad (4.75)$$

в виде степенного ряда по ζ . При этом k соответствует константе скорости в уравнении (2.357). Из выражения для скорости

$$\frac{d[\text{UO}_2^{2+}]}{dt} = +k_0 [\text{UO}_2^+]^2 [\text{H}^+] \quad (4.76)$$

$k = k_0 [\text{H}^+]$, так что параметр ζ можно представить в виде

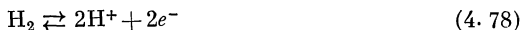
$$\zeta = 2k_0 [\text{UO}_2^{2+}] [\text{H}^+] \phi \quad (4.77)$$

На рис. 201 показана зависимость \bar{I}/\bar{I}_d от ζ при изменении концентрации уранила $[\text{UO}_2^{2+}]$, а также pH и ϕ . Кривая вычислена по уравнению (4.75) с $k_0 = 1,43 \cdot 10^2 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Величина, определенная Керном и Орлеманном¹²⁸ для гомогенной реакции, равна $k_0 = 0,98 \cdot 10^2 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

В. ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

§ 139. Механизм реакций на водородном электроде

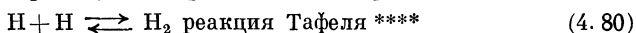
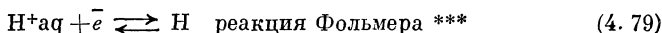
Водородный электрод является более всего исследованным. На нем протекает следующая суммарная электродная реакция:



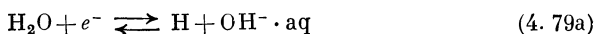
Поскольку и окисленная H^+ и восстановленная H_2 формы растворены в электролите и металл электрода не участвует в суммарной реакции [см. ур. (4.78)], можно рассматривать *водородный электрод как окислительно-восстановительный электрод**.

Основные законы и представления электродной кинетики были установлены (Табель ¹³², Эрдей-Груз и Фольмер ¹³³, Фрумкин ¹³⁴⁻¹³⁶) и проверены именно на водородном электроде. Водородный электрод является наиболее сложным примером окислительно-восстановительного электрода. В этом, возможно, заключается одна из причин относительно медленного развития электродной кинетики.

В основном обсуждаются *два различных механизма реакции*, которые могут быть доказаны экспериментально. Первым должен быть назван *механизм Фольмера — Тафеля***:



При протекании катодного тока сначала имеет место реакция Фольмера (4.79), важнейшие закономерности которой впервые были вскрыты Эрдей-Грузом и Фольмером ¹³³. Ее нужно рассматривать как типичную реакцию перехода. При этом гидратированный или в общем случае сольватированный ион водорода разряжается электроном металла в атом водорода, который остается адсорбированным на поверхности металла. Преимущественно для щелочного раствора реакция Фольмера должна быть записана следующим образом:



За реакцией Фольмера, при которой образуется атомарный водород, протекает открытая еще Тафелем ¹³² реакция

* Так как примерно $0,8 \cdot 10^{-3}$ M водный раствор H_2 обладает уже парциальным давлением около 1 атм, водородный электрод часто относят к *газовым электродам*, но это выражение здесь не будет употребляться.

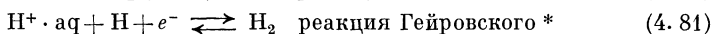
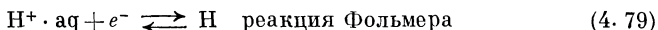
** Этот механизм осуществляется, по-видимому, лишь в редких случаях.

*** Более распространенным является термин «реакция разряда». (Прим. перев.)

**** Более распространенным является термин «реакция рекомбинации». (Прим. перев.)

рекомбинации (4. 80) адсорбированного атомарного водорода в молекулярный водород, названная реакцией Тафеля. Она является чисто химической реакцией, замедленность которой ведет к перенапряжению реакции.

Другой механизм реакций, протекающих на водородном электроде, назван *механизмом Фольмера — Гейровского*. Вслед за реакцией Фольмера (4. 79) протекает предложенная впервые Гейровским¹³⁷ и названная его именем реакция (4. 81). Весь процесс проходит через следующие стадии:



Реакция Гейровского при катодном выделении водорода заключается в разряде гидратированного или сольватированного иона водорода на уже адсорбированном на поверхности металла атоме водорода с образованием молекулярного водорода, который десорбируется. Следовательно, реакция Гейровского, как и реакция Фольмера, является реакцией перехода. Эта реакция, позднее предложенная также Боуденом и Райдилом¹³⁸ и Эрдей-Грузом и Фольмером¹³³, была названа Гориути и Окамото¹³⁹ «электрохимической реакцией»** и подробно обсуждена Фрумкинским¹³⁶.

Реакция Гейровского, так же как и реакция Фольмера (4. 79а), может быть записана для молекул воды, что будет иметь место прежде всего в щелочных растворах:



Осуществление одного из двух названных механизмов зависит преимущественно от применяемого металла электрода, однако определенную роль играют и другие условия опыта.

Наряду с диффузией на перенапряжение водорода оказывает влияние также десорбция или адсорбция молекулярного водорода. Замедленность этой стадии ниже будет обсуждена более подробно.

§ 140. Теоретическая зависимость перенапряжения водорода от плотности тока

Сначала необходимо обсудить теоретические основы различных реакций и механизмов, как они вытекают из экспериментального материала по перенапряжению водорода. После этого с теоретической точки зрения будут обсуждены многочисленные экспериментальные результаты.

* Более распространенным является термин «реакция электрохимической десорбции». (Прим. перев.)

** Это выражение здесь употребляться не будет, так как все реакции перехода являются электрохимическими реакциями.

а) Реакция Фольмера

Реакция Фольмера [ур. (4. 79) или (4. 79а)] является типичной реакцией перехода. Если ни одна из предшествующих или последующих реакций не является существенно медленной, между потенциалом электрода и плотностью тока имеет место соотношение (2. 13), применение которого к реакции перехода (4. 79) приводит к следующему выражению для плотности тока:

$$i = k_+ [\text{H}] e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \epsilon} - k_- [\text{H}^+] e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \epsilon} \quad (4. 82)$$

где α_{Φ} — коэффициент перехода реакции Фольмера.

Уравнение (4. 82), выдвинутое Эрдей-Грузом и Фольмером^{133, 135 *}, как основное для ионов водорода, позднее было перенесено вообще на все реакции перехода. Величина $[\text{H}]$ означает поверхностную концентрацию атомарного водорода, которая пропорциональна степени заполнения θ .

Для степеней заполнения θ , которые не слишком малы по сравнению с единицей, уравнение (4. 82) можно видоизменить, согласно Фрумкину и Аладжаловой^{140, 141}. Катодная реакция $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$, согласно Фольмеру, протекает только на свободных от адсорбированных атомов водорода местах поверхности электрода **, доля же свободной поверхности равна $1 - \theta$. Поэтому в уравнении (4. 82) в члене, относящемся к катодной реакции, должен появиться множитель $1 - \theta$, так что более точное соотношение между плотностью тока и потенциалом будет иметь следующий вид ***:

$$i = k_+ \cdot \theta \cdot e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \epsilon} - k_- \cdot [\text{H}^+] \cdot (1 - \theta) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \epsilon} \quad (4. 82а)$$

Уравнение (2. 13) для реакции Фольмера по уравнению (4. 79а) перейдет в соотношение

$$i = k_+ \cdot [\text{H}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \epsilon} - k_- \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \epsilon} \quad (4. 83)$$

С учетом степени заполнения поверхности аналогично уравнению (4. 82а) получим

$$i = k_+ \cdot \theta \cdot [\text{OH}^-] \cdot e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \epsilon} - k_- \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot (1 - \theta) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \epsilon} \quad (4. 83а)$$

* Соотношение $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ впервые было введено Фрумкинским¹³⁵.

** Это условие относится к определению реакции Фольмера.

*** ζ -Потенциал будет учтен в § 142.

Все четыре уравнения (4. 82), (4. 82а), (4. 83) и (4. 83а) при введении плотности тока обмена i_0 , согласно уравнению (2. 15), переходят в соотношение для зависимости плотности тока от перенапряжения η , если $\theta = \theta_0 = \text{const}$:

$$i = i_{0, \Phi} \left[e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 84)$$

Если же учесть зависимость степени заполнения поверхности θ от i , то из уравнений (4. 82а) или (4. 83а) следует

$$i = i_{0, \Phi} \left[\frac{\theta}{\theta_0} e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \eta} - \frac{1-\theta}{1-\theta_0} e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 84а)$$

Плотность тока обмена $i_{0, \Phi}$ для реакций (4. 79) и (4. 79а) имеет различные значения и свойства, в особенности в отношении зависимости от величины рН и ζ -потенциала. Коэффициент перехода реакции Фольмера (α_{Φ}) также может иметь различные значения для реакций (4. 79) и (4. 79а).

б) Реакция Тафеля

Реакция Тафеля по определению является *чисто химической реакцией*, константа скорости которой не зависит от потенциала электрода. Если все предшествующие или последующие реакции протекают быстро, замедленность реакции Тафеля приводит к появлению *только перенапряжения реакции* η_p , которое может быть выведено из уравнения (2. 269). В поставляющей Н-атомы реакции Фольмера * [см. ур. (4. 79) или (4. 79а)], которая уже не рассматривается как замедленная, $\nu = -1$ (Н — восстановленное вещество) при $n = 1$. Порядок реакции по атомам водорода, согласно Тафелю ¹³², должен быть равен $p = 2$. При таких значениях из уравнения (2. 269) для перенапряжения водорода следует

$$\eta_p = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_p} \right) \quad (4. 85)$$

Это соотношение впервые было дано Гамметом ^{142, 143} ** уже после того, как Тафель вывел свое упрощенное уравнение Тафеля

$$\eta_p = \frac{RT}{2F} \cdot \ln i_p - \frac{RT}{2F} \cdot \ln |i| = a + b \lg |i| \quad (4. 86)$$

* Реакция Фольмера является здесь частной электродной реакцией.

** Вместо i_p Гаммет употреблял обозначение $k \cdot a_{H_2}$. Аналогичную форму приняли Кнорр и Шварц ¹⁴³.

для $-i \gg i_p$. Уравнение (4. 86) в отличие от уравнения (4. 85) не учитывает анодную составляющую (диссоциацию H_2), которая становится заметной вблизи равновесного потенциала ($|i| \ll |i_p|$) и особенно при протекании анодных токов. Величина i_p является плотностью предельного тока анодной реакции, которая соответствует скорости диссоциации молекулярного водорода на адсорбированные атомы. Наклон логарифмических кривых $\eta - \lg i$ при $25^\circ C$ равен $b = -29,5 мв$ в отличие от замедленного протекания фольмеровской реакции перехода, когда $b = 59,2/(1 - \alpha) = 118,4 мв$ при $\alpha = 0,5$.

Необходимо еще рассмотреть наложение перенапряжения реакции η_p и перенапряжения диффузии η_d , которое возникает при замедленности диффузии молекулярного водорода. Если реакция протекает быстро, согласно уравнению (2. 93), имеет место только перенапряжение диффузии

$$\eta_d = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (4. 87)$$

так как концентрация молекулярного водорода c_{H_2} у поверхности электрода зависит от плотности тока i , согласно следующему выражению:

$$c_{H_2} = \bar{c}_{H_2} \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (4. 88)$$

где i_d — плотность предельного тока диффузии молекулярного водорода.

Если же, кроме того, замедленной является и сама реакция, то добавляется перенапряжение реакции по уравнению (4. 85). При этом нужно принять во внимание, что плотность предельного тока реакции i_p в уравнении (4. 85) пропорциональна зависящей от тока концентрации водорода c_{H_2} , так что из уравнения (4. 88) вытекает

$$i_p = kc_{H_2} = k\bar{c}_{H_2} \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) = \bar{i}_d \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (4. 89)$$

Из уравнений (4. 85), (4. 89) и (4. 87) получается соотношение

$$\eta_d + \eta_p = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[1 - \frac{i}{\bar{i}_d \left(1 - \frac{i}{i_d} \right)} \right] \quad (4. 90)$$

которое после преобразования имеет вид (по Лощкареву и Есину¹⁷ и Брайтеру и Кларроту¹⁴⁴)

$$\eta_d + \eta_p = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_c} \right) \quad (4. 91)$$

$$\text{где } i_c = \frac{\bar{i}_p i_d}{\bar{i}_p + i_d} \text{ или } \frac{1}{i_c} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{\bar{i}_p}$$

Уравнение (4. 91) действительно также и для других замедленных реакций *, которые обуславливают появление предельной плотности тока, пропорциональной концентрации водорода [см. ур. (4. 89)].

Необходимо остановиться на одном существенном теоретическом выводе, который вытекает из принятия реакции Тафеля и который важен для последующих обсуждений. Батлер^{145, 146} и позднее Гориути и Окамото¹³⁹ (см. также¹⁴⁷) указали на то, что должна существовать не только предельная плотность анодного тока i_p , а реакции диссоциации, но также и предельная плотность катодного тока $i_{p, к}$, обусловленная реакцией рекомбинации. Хотя предельная плотность катодного тока не была с уверенностью обнаружена на опыте **, дискуссия по этому вопросу имеет существенное значение для выяснения кинетики реакций на водородном электроде.

Предельная плотность катодного тока $i_{p, к}$ должна была бы появляться тогда, когда зависящая от тока степень заполнения θ достигла бы своей максимальной величины $\theta = 1$, т. е. при наличии монослоя атомов водорода. Для скорости реакции рекомбинации атомов H или диссоциации молекул H_2 по Брайтеру и Кларроту¹⁴⁴ можно записать ***

$$i = -F \frac{d[H]}{dt} = -Q_H \frac{d\theta}{dt} = k'(1-\theta)^2 - k\theta^2 \quad (4. 92)$$

что при равновесии с учетом $k' = k'' [H_2]$ приводит к изотерме Лангмюра. Тогда для электродного потенциала действительно выражение¹⁴⁰

$$\varepsilon = E_{\Phi} + \frac{RT}{F} \cdot \ln [H^+] - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4. 93)$$

полученное из уравнения (4. 82а) или (4. 83а) для $i = 0$. Следовательно, перенапряжение будет равно

$$\eta_p = - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\theta}{\theta_0} \cdot \frac{1-\theta_0}{1-\theta} \right] \quad (4. 94)$$

где θ_0 — степень заполнения поверхности при равновесии.

Учитывая, что плотность тока обмена реакции i_p при равновесии равна

$$i_p = k' (1-\theta_0)^2 = k\theta_0^2 \quad (4. 95)$$

* Например, адсорбции H_2 .

** Наблюдения Бокриса и Аззама^{148, 149} могут быть истолкованы с той точки зрения, что имело место омическое падение напряжения (см. к этому критические замечания Брайтера и Клармота¹⁴⁴).

*** Величина Q_H ($\kappa \cdot \text{см}^{-2}$) — количество электричества, необходимое для образования монослоя атомов H на 1 см^2 поверхности.

из уравнения (4. 92) для максимальной плотности анодного тока получаем

$$i_{p, a} = \frac{i_p}{(1 - \theta_0)^2} \quad (i_{p, a} > 0) \quad (4. 96)$$

и для максимальной плотности катодного тока

$$i_{p, k} = - \frac{i_p}{\theta_0^2} \quad (i_{p, k} < 0) \quad (4. 97)$$

отсюда

$$\frac{i_{p, k}}{i_{p, a}} = - \left(\frac{1 - \theta_0}{\theta_0} \right)^2 \quad (4. 98)$$

Это соотношение очень сильно зависит от равновесной степени заполнения θ_0 , как это можно видеть на рис. 202.

На рис. 202 для наглядности перенапряжение η дано в зависимости от $\lg |i| / i_{p, a}$ для различных равновесных степеней заполнения. Для вычислений было использовано соотношение

$$\frac{i}{i_{p, a}} = (1 - \theta)^2 - \theta^2 \left(\frac{1 - \theta_0}{\theta_0} \right)^2 \quad (4. 99)$$

которое вытекает из уравнений (4. 92), (4. 95) и (4. 96). Уравнения (4. 99) и (4. 94) передают зависимость плотности тока и перенапряжения от θ . Для средних участков катодных кривых (рис. 202) выполняется уравнение Тафеля (4. 86) с $b = 29,6$ мв (при 25° С).

Темкин^{150, 151} и Фрумкин с сотрудниками^{140, 141, 152, 153} обсуждали вместо уравнений (4. 92) и (4. 93) и адсорбционной изотермы Лангмюра другие зависимости, в которых вместо величин θ и $1 - \theta$ были использованы экспоненциальные зависимости типа $e^{f\theta}$ ($f = \text{const}$).

Одно из подобных соотношений Феттер и Кляйн⁶¹⁶ смогли подтвердить экспериментально по зависимости тока от θ с помощью гальваностатических измерений при включении (см. § 147).

При этом получаются еще более сложные соотношения¹⁴⁴.

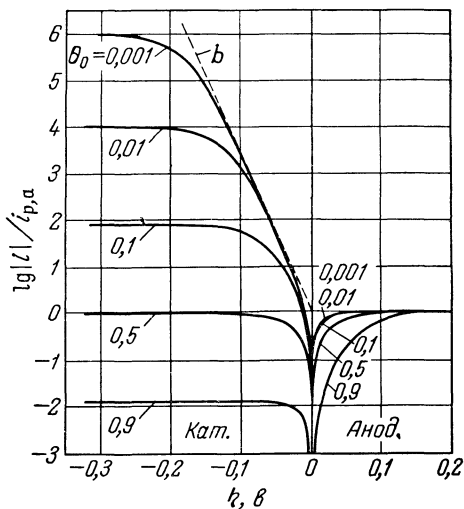


Рис. 202. Зависимость перенапряжения на водородном электроде от плотности тока для замедленной реакции Тафеля, вычисленная [по ур. (4. 94) и (4. 99)] для различных равновесных степеней заполнения θ_0 (числа на кривых), температуры 25° С и $b = 29,6$ мв.

в) Реакция Гейровского

Реакция Гейровского [см. ур. (4. 81) или (4. 81а)], как и реакция Фольмера, является *типичной реакцией перехода*. Скорость катодной реакции должна быть пропорциональна степени заполнения θ и концентрации H^+ или H_2O , что было установлено Фрумкиным¹³⁶. Анодная реакция должна быть пропорциональна концентрации молекулярного водорода и доле свободной поверхности $[\text{H}_2] (1 - \theta)$. Из общего уравнения (2. 13), согласно Феттеру и Отто¹⁵⁴, следует

$$i = k_+ \cdot [\text{H}_2] \cdot (1 - \theta) \cdot e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot [\text{H}^+] \cdot \theta \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \varepsilon} \quad (4. 100)$$

для реакции (4. 81) или

$$i = k_+ \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{OH}^-] \cdot (1 - \theta) e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \varepsilon} - k_- \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \theta \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \varepsilon} \quad (4. 100a)$$

для реакции (4. 81а). Оба уравнения при $i = 0$ приводят к значению равновесного потенциала ε

$$\varepsilon = E_{\Gamma} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2]} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (4. 101)$$

для реакции (4. 81) и

$$\varepsilon = E'_{\Gamma} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{1}{[\text{H}_2] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (4. 101a)$$

для реакции (4. 81а). При сложении уравнений (4. 101) [или (4. 101а)] и (4. 93) получается уравнение Нернста для водородного электрода

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]} = E' - \frac{RT}{2F} \cdot \ln [\text{H}_2] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (4. 102)$$

Оба уравнения (4. 100) и (4. 100а) при $\theta = \theta_0$ принимают обычную для перенапряжения перехода форму

$$i = i_{0,\Gamma} \left[e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 103)$$

где α_{Γ} — коэффициент перехода реакции Гейровского.

Если степень заполнения θ зависит от тока, для плотности тока нужно записать соотношение

$$i = i_{0,\Gamma} \left[\frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta} - \frac{\theta}{\theta_0} e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 103a)$$

Это уравнение для реакции Гейровского соответствует уравнению (4. 84а) для реакции Фольмера. И в уравнении (4. 103а) плотность тока обмена $i_{0, \Gamma}$ для реакций (4. 81) и (4. 81а) имеет не только неодинаковую величину, но и различные свойства. Коэффициент перехода α_{Γ} реакции Гейровского может отличаться от величины α_{Φ} реакции Фольмера и может быть неодинаковым для реакций (4. 81) и (4. 81а).

г) Механизм Фольмера — Тафеля

При замедленном протекании и реакции Фольмера и реакции Тафеля перенапряжение складывается из двух частей — перенапряжения перехода и перенапряжения реакции: $\eta = \eta_{\pi} + \eta_{\rho}$.

Для этого условия Гаммет^{15*} дал теоретическое соотношение в виде квадратного уравнения для i в зависимости от η при $\theta \ll 1$

$$i^2 \left[\frac{i_{\rho}}{i_0^2} e^{-\frac{2\alpha F}{RT} \eta} \right] + i \left[1 + \frac{2i_{\rho}}{i_0} \cdot e^{-\frac{(1+\alpha)F}{RT} \eta} \right] - i_{\rho} \left[1 - e^{-\frac{2F}{RT} \eta} \right] = 0 \quad (4. 104)$$

При больших катодных перенапряжениях уравнение (4. 104) переходит в уравнение Тафеля

$$i = -i_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta}$$

$$\eta = a + b \lg |i|, \quad (4. 105)$$

$$\text{где } b = -\frac{RT}{(1-\alpha)F}$$

Лошкарев и Есин¹⁷ также вывели уравнение (4. 106) в неявной форме для механизма Фольмера — Тафеля с учетом диффузии молекулярного водорода при $\theta \ll 1$

$$i = i_0 \left[\sqrt{1 - \frac{i}{i_c}} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 106)$$

$$\text{где } i_c = \frac{i_{\rho} i_{\text{д}}}{i_{\rho} + i_{\text{д}}} \text{ или } \frac{1}{i_c} = \frac{1}{i_{\rho}} + \frac{1}{i_{\text{д}}}$$

Уравнение (4. 106) можно получить из (2. 505) или (2. 506) для общего перенапряжения с помощью (4. 91). Перенапряжение в уравнении (4. 106) складывается из трех частей: $\eta_{\pi} + \eta_{\text{д}} + \eta_{\rho} = \eta$. Это уравнение при больших отрицательных η также переходит в уравнение Тафеля (4. 105), а при $i_0 \gg i_{\rho}$, i — в уравнение (4. 85) для замедленной реакции Тафеля.

* В статье Гаммета плотность тока обмена $i_0 = k_2$, предельная плотность тока реакции $i_{\rho} = k_3 [\text{H}_2]$ и коэффициент перехода $\alpha = 0,5$.

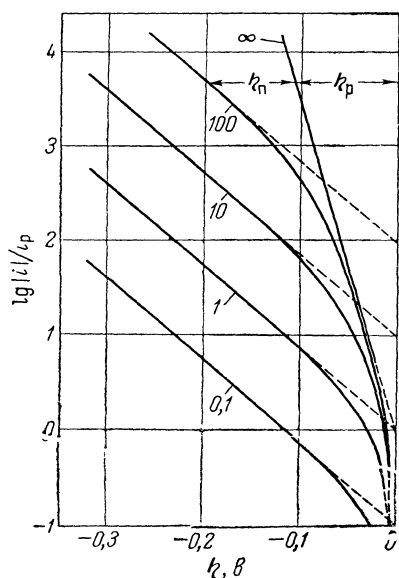


Рис. 203. Теоретическая зависимость перенапряжения катодного выделения водорода для механизма Фольмера — Тафеля и $\theta \ll 1$ согласно уравнению (4. 107) при $\alpha = 0,5$ (по Брайтеру и Клароту¹⁴⁴) для различных отношений i_0/i_p (числа на кривых); при $i_0/i_p = \infty$ $b = 29$ мв; при $i_0/i_p = 100, 10, 1, 0,1$ $b = 116$ мв.

Брайтер и Кларот¹⁴⁴ установили зависимость $\eta(i)$ в явной форме для $\alpha = 0,5$. При этом условии уравнение (4. 106) можно преобразовать:

$$\eta = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_p}\right) + \frac{RT}{0,5F} \times \\ \times \operatorname{Arsh} \frac{i}{2i_0 \left(1 - \frac{i}{i_p}\right)^{1/4}} \quad (4. 107)$$

Здесь общее перенапряжение состоит из двух слагаемых¹⁵⁶, первое из которых — чистое перенапряжение реакции η_p по уравнению (4. 85), второе — перенапряжение перехода η_n .

Вместо предельной плотности тока реакции i_p в уравнении (4. 107) можно использовать также предельную плотность тока $i_c = i_p i_d / (i_p + i_d)$ согласно (4. 91). Тогда первый член (4. 107) будет представлять собой сумму перенапряжений $\eta_d + \eta_p$ в соответствии с делением, принятым в уравнении (4. 90).

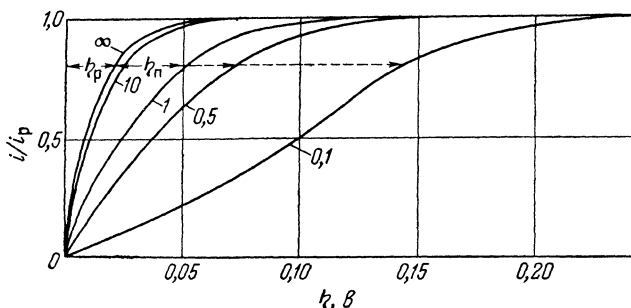


Рис. 204. Теоретическая зависимость перенапряжения анодной ионизации водорода для механизма Фольмера — Тафеля и $\theta \ll 1$ согласно уравнению (4. 107) или (4. 106) при $\alpha = 0,5$ (по Брайтеру и Клароту¹⁴⁴) для различных отношений i_0/i_p (числа на кривых).

На рис. 203 и 204 представлены зависимости катодного и анодного перенапряжений от i/i_p , вычисленные по уравнениям (4. 107) и (4. 106) для различных соотношений i_0/i_p . Для $i_0/i_p = \infty$ кривые соответствуют перенапряжению реакции η_p . Остальная часть перенапряжения представляет собой перенапряжение перехода η_n . На рис. 203 для больших отношений i_0/i_p отчетливо виден переход от $b = 116$ мв к $b = 29$ мв. С помощью рис. 204 также можно произвести разделение перенапряжения на составляющие.

В заключение обсуждения механизма Фольмера — Тафеля нужно остановиться еще на влиянии степени заполнения θ на η . Брайтер и Кларот¹⁴⁴ дали также более развернутую форму уравнения (4. 107), которое можно записать в виде (4. 108). Как и для замедленной реакции Тафеля, зависимость $\eta(i)$ можно записать с θ в качестве параметра для $\alpha = 0,5$

$$\eta = \eta_p + \eta_n =$$

$$= -\frac{RT}{2F} \ln \left[1 - \frac{i}{i_{p,a}(1-\theta)^2} \right] +$$

$$+ \frac{2RT}{F} \operatorname{Arsh} \left[\frac{i}{2i_0} \sqrt{\frac{\theta_0(1-\theta_0)}{\theta(1-\theta)}} \right]^* \quad (4. 108)$$

при

$$\frac{i}{i_{p,a}} = (1-\theta)^2 - \theta^2 \left(\frac{1-\theta_0}{\theta_0} \right)^2$$

И здесь, как и в уравнении (4. 107), первый член является перенапряжением реакции η_p , а второй — перенапряжением перехода η_n в соответствии с делением Феттера¹⁵⁶. Слагаемое η_p в уравнении (4. 108) идентично (4. 94), как показывает простой пересчет. При $\theta = 0$ уравнение (4. 108) переходит в (4. 107).

На рис. 205 представлены катодные кривые плотность тока — перенапряжение для различных равновесных степеней заполнения

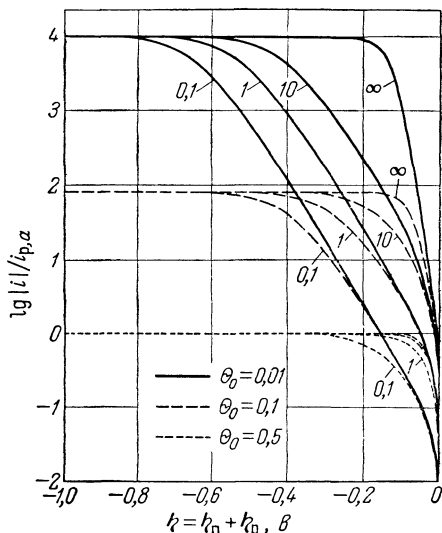


Рис. 205. Теоретическая зависимость перенапряжения катодного выделения водорода для механизма Фольмера — Тафеля при различных равновесных степенях заполнения θ_0 и различных отношениях $i_0/i_{p,a}$ (числа на кривых) при $\alpha = 0,5$; при $i_0/i_{p,a} = 0,1, 1, 10$ $b = 118$ мв; при $i_0/i_{p,a} = \infty$ $b = 29$ мв [по ур. (4. 108)].

* Второму члену можно также придать вид $\eta_n = (2RT/F) \cdot \operatorname{Arsh} \times \left[(i/2i_0) \cdot \sqrt{1 - (i/i_{p,a}) \cdot (1-\theta)^2} \right]$.

θ_0 и отношения $i_0/i_{p,a}$ (числа на кривых), полученные по способу Брайтера и Кламрота¹⁴⁴. На рис. 205 отчетливо видно появление предельной плотности катодного тока $i_{p,a}$, согласно уравнениям (4. 97) и (4. 98) и рис. 202, как это и должно быть для реакции Тафеля. Эта предельная плотность тока не зависит от плотности тока обмена i_0 . На многих кривых рис. 205 виден отчетливый переход от наклона $b = 29,5$ мв к наклону $b = 118$ мв. Кривые, отвечающие $i_0/i_{p,a} = \infty^*$, для всех значений $i_0/i_{p,a}$ дают величину перенапряжения реакции η_p , так что отклонение от этих предельных кривых равно перенапряжению перехода η_{II} .

б) Механизм Фольмера — Гейровского

Механизм Фольмера — Гейровского (см. § 139) включает в себя две реакции перехода — реакцию Фольмера и реакцию Гейровского, которые протекают последовательно. При замедленности той или другой или обеих вместе имеет место только перенапряжение перехода. Фрумкин¹³⁶ подробно изучил закономерности этой последовательности реакций. Феттер¹⁵⁷ дал наиболее общую форму соотношения между током и перенапряжением. Общий вывод с учетом равновесной степени заполнения θ_0 приводит к еще более сложной формуле, которая, однако, для частных случаев приобретает простой вид.

Так как в стационарных условиях обе реакции перехода должны протекать с одинаковой скоростью, каждой реакции отвечает плотность тока $i/2$.

Для реакции Фольмера действительно уравнение (4. 84а), если учесть изменение степени заполнения θ относительно равновесного значения θ_0 :

$$\frac{i}{2} = i_{\Phi} = i_{0, \Phi} \cdot \left[\frac{\theta}{\theta_0} \cdot e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \eta} - \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 109a)$$

Соответственно, для реакции Гейровского с учетом степени заполнения θ применимо уравнение (4. 103а)

$$\frac{i}{2} = i_{\Gamma} = i_{0, \Gamma} \cdot \left[\frac{1-\theta}{1-\theta_0} \cdot e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta} - \frac{\theta}{\theta_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 109б)$$

* Кривые для $i_0/i_{p,a} = \infty$ идентичны кривым на рис. 202.

Из уравнений (4. 109а, б) после исключения θ получается чрезвычайно сложное общее соотношение между током и перенапряжением:

$$i = \frac{2i_{0, \Gamma} \left[1 - e^{-\frac{2F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta}}{(1 - \theta_0) \left[1 + \frac{i_{0, \Gamma}}{i_{0, \Phi}} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma} + \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \right] + \theta_0 \left[1 + \frac{i_{0, \Gamma}}{i_{0, \Phi}} \cdot e^{\frac{(1 - \alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \right]} \cdot e^{-\frac{F}{RT} \eta} \equiv$$

$$\equiv \frac{2i_{0, \Phi} \left[1 - e^{-\frac{2F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta}}{(1 - \theta_0) \left[1 + \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \cdot e^{\frac{(1 - \alpha_{\Gamma} + \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \right] + \theta_0 \left[1 + \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \right]} \cdot e^{\frac{F}{RT} \eta} \quad (4. 110)$$

Первое уравнение удобнее применять для анодных перенапряжений, второе — для катодных. Оба уравнения идентичны.

Из уравнения (4. 110) можно теперь легко вывести частные случаи. Если степень заполнения $\theta_0 \ll 1$, в предельном случае $\theta_0 = 0$, уравнение (4. 110) переходит в уравнение, выведенное Феттером

$$i = -2i_{0, \Phi} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \frac{1 - e^{-\frac{2F}{RT} \eta}}{1 + \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \cdot e^{\frac{(1 - \alpha_{\Gamma} + \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta}} \quad (4. 111)$$

Уравнение (4. 111) вытекает из (2. 66), примененного для следующих друг за другом реакций перехода^{42, 158} на водородном электроде.

Общее соотношение между током и перенапряжением [см. ур. (4. 110)] для механизма Фольмера — Гейровского может быть представлено в другом виде, который в некоторых отношениях является более наглядным. Для этого нужно ввести анодные и катодные составляющие внешнего тока соответственно для реакции Фольмера и Гейровского $i_{\eta, \Phi}^+$, $i_{\eta, \Phi}^-$, $i_{\eta, \Gamma}^+$, $i_{\eta, \Gamma}^-$ (Геришер и Мель¹⁵⁹), которые отвечают отсутствию ($i_{\eta, \Phi}^-$, $i_{\eta, \Gamma}^+$) или полному покрытию поверхности ($i_{\eta, \Phi}^+$, $i_{\eta, \Gamma}^-$) атомарным водородом. Эти плотности тока зависят от перенапряжения, что и отражает индекс η . Между плотностями тока обмена $i_{0, \Phi}$ и $i_{0, \Gamma}$, перенапряжением η

и равновесной степенью заполнения θ_0 , согласно уравнениям (4. 84а) и (4. 103а), имеют место соотношения:

$$i_{\eta, \Phi}^+ = \frac{i_{0, \Phi}}{\theta_0} \cdot e^{\frac{\alpha_{\Phi} F}{RT} \eta} \quad (4. 112а)$$

$$i_{\eta, \Phi}^- = -\frac{i_{0, \Phi}}{1-\theta_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \quad (4. 112б)$$

$$i_{\eta, \Gamma}^+ = \frac{i_{0, \Gamma}}{1-\theta_0} \cdot e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta} \quad (4. 112в)$$

$$i_{\eta, \Gamma}^- = -\frac{i_{0, \Gamma}}{\theta_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \quad (4. 112г)$$

Соответственно анодные и катодные составляющие внешнего тока для обеих реакций при перенапряжении η и степени заполнения θ равны:

$$i_{\Phi}^+ = \theta i_{\eta, \Phi}^+ \quad i_{\Phi}^- = (1-\theta) i_{\eta, \Phi}^- \quad (4. 113ф)$$

$$i_{\Gamma}^+ = (1-\theta) i_{\eta, \Gamma}^+ \quad i_{\Gamma}^- = \theta i_{\eta, \Gamma}^- \quad (4. 113г)$$

Уравнение (4. 109а) для фольмеровской плотности тока i_{Φ} при использовании уравнений (4. 113ф) переходит в уравнение вида

$$i_{\Phi} = i_{\Phi}^+ + i_{\Phi}^- = \theta i_{\eta, \Phi}^+ - (1-\theta) \cdot |i_{\eta, \Phi}^-| \quad (4. 114ф)$$

а уравнение (4. 109б) для плотности тока реакции Гейровского i_{Γ} при использовании уравнений (4. 113г) — в уравнение

$$i_{\Gamma} = i_{\Gamma}^+ + i_{\Gamma}^- = (1-\theta) i_{\eta, \Gamma}^+ - \theta \cdot |i_{\eta, \Gamma}^-| \quad (4. 114г)$$

В рассматриваемом стационарном состоянии $i = i_{\Phi}/2 = i_{\Gamma}/2$.

При таком способе написания общую плотность тока i можно представить в виде

$$i = 2 \frac{i_{\eta, \Gamma}^+ \cdot i_{\eta, \Phi}^+ - i_{\eta, \Gamma}^- \cdot i_{\eta, \Phi}^-}{i_{\eta, \Phi}^+ + |i_{\eta, \Gamma}^-| + |i_{\eta, \Phi}^-| + i_{\eta, \Gamma}^+} \quad (4. 115)$$

Уравнение (4. 115) при подстановке значений из (4. 112а—г) переходит в уравнение (4. 110).

На рис. 206 представлены зависимости плотностей анодных и катодных токов от потенциала по уравнениям (4. 110) или (4. 115), вычисленные при различных отношениях $i_{0, \Phi}/i_{0, \Gamma}$ и различ-

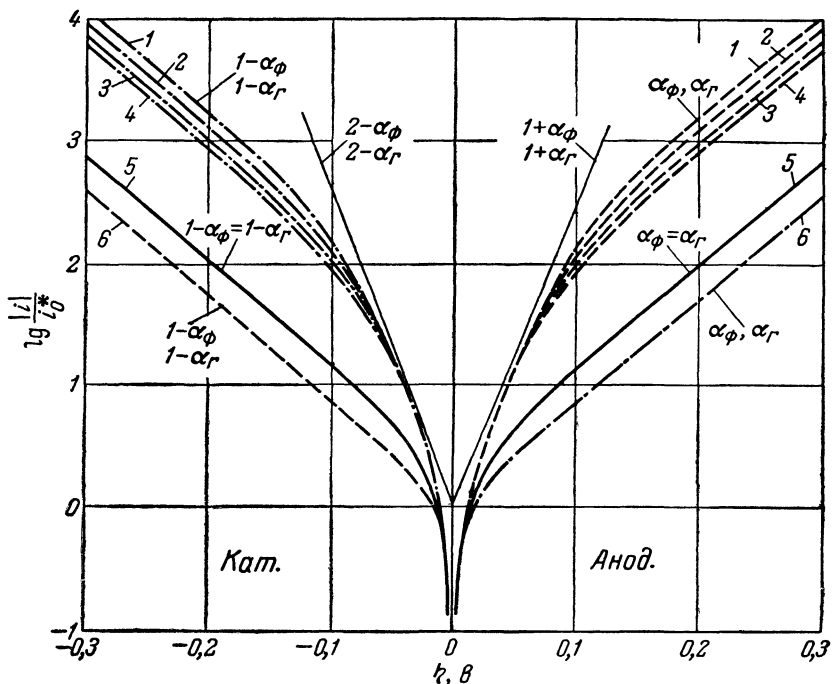


Рис. 206. Катодные (к) и анодные (а) кривые перенапряжения — плотность тока для механизма Фольмера — Гейровского, рассчитанные по уравнению (4. 110) для различных отношений плотностей токов обмена $i_0, \Phi/i_0, \Gamma$ и различных равновесных степеней заполнения θ_0 при 25°C и $\alpha_\Phi = \alpha_\Gamma = 0,5$;

($i_0^* = RT/2FR_{\text{н}}$ — кажущаяся плотность тока обмена):

Кривая	1	2	3	4	5	6
катодная	∞	100	0	0,01	1	∞
анодная	0	0,01	∞	100	1	0
θ_0	0,03	0,95	0,95	0,5	0,03	0,03

ных равновесных степеней заполнения θ_0 . Здесь плотность тока дана в пересчете на «кажущуюся» плотность тока обмена

$$i_0^* = \frac{2i_0, \Phi i_0, \Gamma}{(i_0, \Phi + i_0, \Gamma)} = \frac{2i_0, \Phi}{\left(1 + \frac{i_0, \Phi}{i_0, \Gamma}\right)}$$

Все кривые, таким образом, имеют одно и то же сопротивление поляризации $R_{\text{пол}} = RT/2Fi_0^*$. Из рис. 206 видно, что наклоны тафельских прямых могут иметь различные значения в зависимости от величин $\theta_0, i_0, \Phi/i_0, \Gamma$ и η . В области катодных перенапряжений $\eta < 0$ наклоны тафельских прямых отвечают величинам

$1 - \alpha_{\Phi}$, $1 - \alpha_{\Gamma}$, $2 - \alpha_{\Gamma}$ и $2 - \alpha_{\Phi}$, а в области анодных перенапряжений $\eta > 0 - \alpha_{\Phi}$, $1 + \alpha_{\Phi}$, α_{Γ} и $1 + \alpha_{\Gamma}$. Для $1 - \alpha_{\Phi}$ и $1 - \alpha_{\Gamma}$ значения $b = 118$ мв при $\alpha = 0,5$. Для $2 - \alpha_{\Gamma}$ и $2 - \alpha_{\Phi}$ значения b составляют около 39 мв, как это и было в некоторых случаях найдено экспериментально (см. § 144).

Из уравнения (4. 110) и возможно несколько более наглядно из уравнения (4. 115) получаются приближенные уравнения для четырех случаев, которые отвечают названным четырем анодным и катодным коэффициентам b . При этом перенапряжение должно быть $|\eta| \gg RT/2F$, что равносильно условию $i_{\eta, \Gamma}^{+} i_{\eta, \Phi}^{+} \gg i_{\eta, \Gamma}^{-} i_{\eta, \Phi}^{-}$ ($i > 0$, анодная область) или $i_{\eta, \Gamma}^{-} i_{\eta, \Phi}^{-} \gg i_{\eta, \Gamma}^{+} i_{\eta, \Phi}^{+}$ ($i < 0$, катодная область) в уравнении (4. 115). Далее, для осуществления различных случаев должны быть выполнены еще некоторые условия для знаменателя $N_1 + N_2$ в уравнениях (4. 110) или (4. 115). Здесь

$$N_1 = (1 - \theta_0) \cdot \left[1 + \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \cdot e^{\frac{(1 - \alpha_{\Gamma} + \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 116a)$$

$$N_2 = \theta_0 \cdot e^{\frac{F}{RT} \eta} \cdot \left[1 + \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 116b)$$

$$\text{Случай а) } N_1 \gg N_2; \quad \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \ll e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma} + \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta}$$

или

$$|i_{\eta, \Gamma}^{-}| \gg i_{\eta, \Phi}^{+}, \quad i_{\eta, \Gamma}^{+}, \quad |i_{\eta, \Phi}^{-}|$$

для $\eta < 0$

$$i = -\frac{2i_{0, \Phi}}{1 - \theta_0} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \quad (4. 117a)$$

для $\eta > 0$

$$i = \frac{2i_{0, \Phi}}{1 - \theta_0} \cdot e^{\frac{(1 + \alpha_{\Phi}) F}{RT} \eta} \quad (4. 118a)$$

Реакция Фольмера является лимитирующей, $\theta \ll 1$, согласно уравнению (4. 155); θ уменьшается с увеличением катодной η и увеличивается с увеличением анодной η .

$$\text{Случай б) } N_1 \ll N_2; \quad \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \ll e^{\frac{(1 - \alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta}$$

или

$$i_{\eta, \Gamma}^{+} \gg i_{\eta, \Phi}^{+}, \quad |i_{\eta, \Gamma}^{-}|, \quad |i_{\eta, \Phi}^{-}|$$

для $\eta < 0$

$$i = -\frac{2i_{0,\Phi}}{\theta_0} \cdot e^{-\frac{(2-\alpha_\Phi)F}{RT}\eta} \quad (4.117\text{б})$$

для $\eta > 0$

$$i = \frac{2i_{0,\Phi}}{\theta_0} \cdot e^{\frac{\alpha_\Phi F}{RT}\eta} \quad (4.118\text{б})$$

Реакция Фольмера является лимитирующей, $\theta \approx 1$, согласно уравнению (4.155). Доля свободной поверхности $1 - \theta \ll 1$ растет с увеличением плотности катодного тока, согласно уравнениям (4.156) и (4.112в, г):

$$1 - \theta = |i_{\eta,\Gamma}^-| / i_{\eta,\Gamma}^+ = [(1 - \theta_0) / \theta_0] \cdot e^{-\frac{F}{RT}\eta}$$

Анодная реакция $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \bar{e}$ протекает на поверхности, практически полностью покрытой атомами водорода, образующиеся при этом свободные места тотчас же заполняются благодаря реакции Гейровского $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + \bar{e}$.

$$\text{Случай в) } N_1 \gg N_2; \quad \frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}} \gg e^{-\frac{(1-\alpha_\Gamma+\alpha_\Phi)F}{RT}\eta}$$

или

$$i_{\eta,\Phi}^+ \gg i_{\eta,\Gamma}^+, \quad |i_{\eta,\Phi}^-|, \quad |i_{\eta,\Gamma}^-|$$

для $\eta < 0$

$$i = -\frac{2i_{0,\Gamma}}{1-\theta_0} \cdot e^{-\frac{(2-\alpha_\Gamma)F}{RT}\eta} \quad (4.117\text{в})$$

для $\eta > 0$

$$i = \frac{2i_{0,\Gamma}}{1-\theta_0} \cdot e^{\frac{\alpha_\Gamma F}{RT}\eta} \quad (4.118\text{в})$$

Реакция Гейровского является лимитирующей, $\theta \ll 1$ растет с увеличением плотности катодного тока, согласно уравнениям (4.155) и (4.112а, б)

$$\theta = \frac{|i_{\eta,\Phi}^-|}{i_{\eta,\Phi}^+} = \frac{\theta_0}{1-\theta_0} e^{-\frac{F}{RT}\eta}$$

Соотношение для катодной области вывел Фрумкин¹³⁶, предполагая обратимость реакции Фольмера и впервые указав на возможность значения $b = 39 \text{ мв}$ при механизме Фольмера — Гейровского. Анодная реакция Гейровского протекает на поверхности, почти полностью свободной от атомов водорода.

$$\text{Случай г) } N_1 \ll N_2; \quad \frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}} \gg e^{\frac{(1-\alpha_\Phi+\alpha_\Gamma)F}{RT}\eta}$$

или

$$|i_{\eta, \Phi}^-| \gg i_{\eta, \Phi}^+, i_{\eta, \Gamma}^+, |i_{\eta, \Gamma}^-|$$

для $\eta < 0$

$$i = -\frac{2i_{0, \Gamma}}{\theta_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Gamma})F}{RT}\eta} \quad (4.117г)$$

для $\eta > 0$

$$i = \frac{2i_{0, \Gamma}}{\theta_0} \cdot e^{\frac{(1+\alpha_{\Gamma})F}{RT}\eta} \quad (4.118г)$$

Реакция Гейровского является лимитирующей, $\theta \approx 1$, согласно уравнению (4.155). Катодная реакция Гейровского $\text{H} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$ протекает на поверхности, почти полностью занятой атомами водорода. Возникающие при этом свободные места тотчас же занимаются атомами водорода благодаря обратимости реакции Фольмера. С увеличением анодного тока растет доля свободной поверхности $1 - \theta \ll 1$, согласно уравнениям (4.156) и (4.112а, б):

$$1 - \theta = i_{\eta, \Phi}^+ / |i_{\eta, \Phi}^-| = \frac{1 - \theta_0}{\theta_0} \cdot e^{\frac{F}{RT}\eta}$$

Анодная реакция Гейровского $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + e^-$ протекает на свободной поверхности. Уравнение (4.117г) также было предложено Фрумкинским¹³⁶.

На рис. 206 все разобранные случаи ($a - z$) представлены соответствующими кривыми (обозначены «кажущимися коэффициентами перехода»). При осуществлении изложенного выше механизма Фольмера — Гейровского предельный ток реакции не может появиться. Сопоставление кривых ток — напряжение для механизмов Фольмера — Тафеля и Фольмера — Гейровского можно найти у Феттера¹⁵⁷.

е) Механизм Фольмера — Гейровского при замедленной адсорбции — десорбции

Реакцию Гейровского $\text{H} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ можно еще разбить на две стадии — реакцию перехода (4.119) и «химическую» реакцию (4.120)



Реакция (4.120) представляет собой процесс адсорбции — десорбции молекулярного водорода, согласно которому водород

может адсорбироваться с некоторой конечной скоростью и только с этой скоростью может идти превращение $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ при протекании анодного тока.

Феттер и Отто¹⁵⁴ учли медленность адсорбции — десорбции при выводе соотношения между током и напряжением для механизма Фольмера — Гейровского. При введении скорости адсорбции в выражение для эквивалентной плотности тока

$$i = k_{\text{адс}} [\text{H}_2] \cdot (1 - \theta) - k_{\text{дес}} \cdot [\text{H}_2, \text{адс}] = i_p \cdot \left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} - \frac{[\text{H}_2, \text{адс}]}{[\text{H}_2, \text{адс}]_0} \right) \quad (4.121)$$

и использовании соответствующим образом преобразованного уравнения (4.109б) для замедленной реакции Гейровского (4.199)

$$\frac{i}{2} = i_{0, \Gamma} \left\{ \frac{[\text{H}_2, \text{адс}]}{[\text{H}_2, \text{адс}]_0} \cdot e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta} - \frac{\theta}{\theta_0} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \right\} \quad (4.122)$$

получается следующее соотношение,* если предположить, что реакция Фольмера (4.93) равновесна

$$\begin{aligned} i &= \frac{i_p}{1 - \theta_0} \cdot \frac{\left[1 - e^{-\frac{2F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{\frac{(1 + \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta}}{\left[\frac{i_p}{2i_{0, \Gamma}} + e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta} \right] \cdot \left[\frac{\theta_0}{1 - \theta_0} + e^{\frac{F}{RT} \eta} \right]} \equiv \\ &\equiv - \frac{2i_{0, \Gamma}}{\theta_0} \cdot \frac{\left[1 - e^{\frac{2F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta}}{\left[1 + \frac{2i_{0, \Gamma}}{i_p} \cdot e^{\frac{\alpha_{\Gamma} F}{RT} \eta} \right] \cdot \left[1 + \frac{1 - \theta_0}{\theta_0} \cdot e^{\frac{F}{RT} \eta} \right]} \quad (4.123) \end{aligned}$$

Здесь i_p представляет собой плотность тока обмена реакции адсорбции — десорбции при равновесной степени заполнения θ_0 (т. е. при $\eta = 0$).

На рис. 207 показан ход зависимости плотность тока — перенапряжение по уравнению (4.123) для частного случая. В анодной области появляется предельная плотность тока реакции

$$i_p^* = \frac{i_p}{1 - \theta_0} \quad (4.124)$$

* Условие $i_{0, \Gamma} / i_{0, \Phi} = 0$ (установление равновесия для реакции Фольмера) было принято Феттером и Отто для упрощения соотношения при сравнении с экспериментальными данными.

Для больших катодных перенапряжений

$$-\eta \gg \frac{RT}{\alpha_{\Gamma} F} \ln \frac{2i_{0,\Gamma}}{i_p}, \quad -\eta \gg \frac{RT}{F} \ln \frac{1-\theta_0}{\theta_0} \quad \text{и} \quad \eta \gg \frac{RT}{2F}$$

уравнение (4. 123) упрощается:

$$i = - \frac{2i_{0,\Gamma}}{\theta_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} = - i_0^* \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Gamma}) F}{RT} \eta} \quad (4. 125)$$

где $i_0^* = 2i_{0,\Gamma}/\theta_0$ — кажущаяся плотность тока обмена.

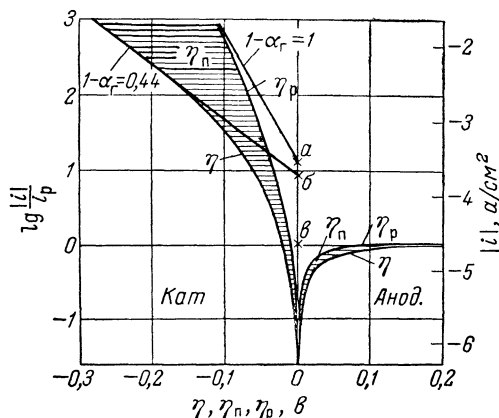


Рис. 207. Катодное (к) и анодное (а) общее перенапряжение водородного электрода $\eta = \eta_n + \eta_p$ [по ур. (4. 123)] и его составляющие — перенапряжение реакции η_p [по ур. (4. 127)] и перенапряжение перехода η_n (заштрихованная область) — при установлении равновесия для реакции Фольмера ($i_{0,\Phi} \gg i_{0,\Gamma}$) и замедленности реакции Гейровского ($i_{0,\Gamma}$) и адсорбции H_2 (i_p) (по Феттеру и Отто¹⁵⁴); $\alpha_{\Gamma} = 0,56$; $\theta_0 = 0,0775$; $\frac{i_p}{i_{0,\Gamma}} = 2,92$ ($i_p = 20,8 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$);

$$a - \frac{1}{\theta_0}; \quad b - \frac{2i_{0,\Gamma}}{i_p} \cdot \frac{1}{\theta_0} = \frac{i_0^*}{i_p}; \quad c - \frac{1}{1-\theta_0} = \frac{i_p^*}{i_p}$$

$$i = \frac{i_p}{1-\theta_0} \cdot \frac{e^{\frac{F}{RT} \eta_p} - e^{-\frac{F}{RT} \eta_p}}{\frac{\theta_0}{1-\theta_0} + e^{\frac{F}{RT} \eta_p}} \quad (4. 127)$$

В некоторой промежуточной области катодных перенапряжений при $2i_{0,\Gamma}/i_p \gg 1$ может иметь место линейная зависимость между плотностью тока и перенапряжением (ср. рис. 207)

$$i = - \frac{i_p}{\theta_0} \cdot e^{-\frac{F}{RT} \eta} \quad (4. 126)$$

что отвечает чисто реакционному перенапряжению η_p .

Для $i_p/i_{0,\Gamma} \rightarrow 0$ общее перенапряжение, согласно определению Феттера, переходит в чисто реакционное перенапряжение η_p . При этом устанавливается равновесие как для реакции Фольмера, так и для реакции Гейровского, и только адсорбция является замедленной стадией. По Феттеру и Отто¹⁵⁴ из уравнения (4. 123) следует соотношение

с помощью которого вычислено чисто реакционное перенапряжение (см. рис. 107). Необходимым условием для правомочности уравнений (4. 123) — (4. 127) является малая равновесная степень заполнения поверхности молекулярным водородом: $\{H_2, адс\}_0 \ll 1$.

ж) Перенапряжение диффузии на водородном электроде

Чисто диффузионная составляющая перенапряжения η_d , которая обусловлена изменением концентраций H^+ и H_2 в электролите вблизи поверхности электрода, может быть вычислена с помощью уравнений (2. 93) или (2. 112), если могут быть измерены предельная плотность катодного тока i_{d, H^+} диффузии H^+ -ионов и предельная плотность анодного тока i_{d, H_2} диффузии растворенного молекулярного водорода. Указанные уравнения в применении к водородному электроду приводят к следующему выражению для перенапряжения диффузии η_d :

$$\eta_d = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{1 - i/i_{d, H^+}}{\sqrt{1 - i/i_{d, H_2}}}$$

Если концентрация постороннего электролита недостаточна, член $1 - i/i_{d, H^+}$, согласно § 56, может несколько усложниться.

При измерении анодных предельных токов нужно проверить, только ли замедленность диффузии приводит к их возникновению [ср. ур. (4. 91)]. Из способов проверки прежде всего нужно указать на метод Фрумкина и Айказяна¹⁶⁰, по которому исследуется зависимость предельной плотности тока диффузии i_d от числа оборотов m вращающегося дискового электрода. Для чисто диффузионного тока i_d должно быть пропорционально \sqrt{m} , или отношение i_d/\sqrt{m} должно быть постоянным.

Фильштих и Ян¹⁶¹ проверили это соотношение для катодного выделения водорода на вращающемся платиновом дисковом электроде в растворе HCl ($5 \cdot 10^{-2} M$) + KCl ($1 M$) и нашли ожидаемую независимость величины i_d/\sqrt{m} от i_d и \sqrt{m} . На рис. 208а показано постоянство i_d/\sqrt{m} для чисто диффузионного процесса. На рис. 208б, напротив, подтверждается уравнение (2. 499) для предшествующей замедленной реакции с порядком $q = 1$ *

$$\frac{i_{np}}{\sqrt{m}} = \frac{i_d}{\sqrt{m}} \cdot \left(1 - \frac{1}{i_p} i_{np}\right) \quad (4. 127a)$$

* Величина q для предельного тока является наблюдаемым порядком, i_p пропорциональна e^q .

Из величины наклона прямой получается $\bar{i}_p = 9,3 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$. Из величины i_d/\sqrt{t} , согласно уравнению (2. 498), получается $D_{\text{H}^+} = 7,45 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} *$ и $D_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Использование уравнения (2. 257) для i_p приводит к такому значению скорости реакции v_0 (моль $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$), из которого следует $k = v_0/c_{\text{HA}} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ при $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

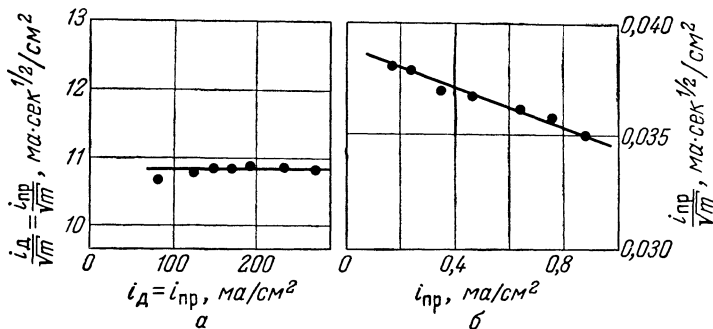
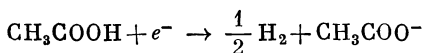


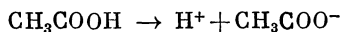
Рис. 208. Зависимость предельной плотности тока i_d катодного выделения водорода $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ от скорости вращения m (об/сек) платинового дискового электрода с радиусом $r = 0,50 \text{ мм}$ при 25°C (по Фильштиху и Яну¹⁶¹):

a — в растворе $5 \cdot 10^{-2} \text{ М HCl} + 1 \text{ М KCl}$ (сильная кислота); *b* — в ацетатном буфере ($5 \cdot 10^{-4} \text{ М CH}_3\text{COOH} + 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ М CH}_3\text{COONa} + 1 \text{ М KCl}$, $\text{pH} = 6,2$).

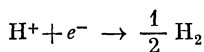
В буферном растворе протекает суммарная электродная реакция



которая складывается из замедленной предшествующей реакции



и электродной реакции



Здесь $\nu_{\text{HA}} = +1$, $\nu_{\text{H}^+} = +1$. Для $q = (p_{\text{HA}} + \nu_{\text{HA}}/\nu_{\text{H}^+})/2$ при порядке реакции p_{HA} из уравнения (4. 496) следует $q = 1$, как это и получается из опытных данных.

* Это значение отвечает эквивалентной ионной электропроводности $\lambda_{\text{H}^+} = 281 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1}$.

§ 141. Экспериментальная зависимость перенапряжения водорода от плотности тока

а) Большие перенапряжения (применимость уравнения Тафеля)

Перенапряжение водорода и его зависимость от плотности тока со времени работы Тафеля¹³² служило предметом многих исследований. Некоторые старые работы¹⁶²⁻¹⁶⁵, на которые иногда ссылаются, не являются, однако, шагом вперед по сравнению с результатами Тафеля. Позднее удалось доказать применимость уравнения Тафеля

$$\eta = a + b \lg i \quad (4. 128)$$

для катодного перенапряжения водорода в очень широком интервале плотностей тока (от 10^{-9} до $100 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$) для очень многих металлов. Здесь прежде всего нужно назвать работы Глестона¹⁶⁶, Мюллера и Конопицкого¹⁶⁷, Боудена и Райдила^{138, 168}, Баарса¹⁶⁹, Эрдей-Груза и Вика¹⁷⁰, Касселя и Крумбайна¹⁷¹, Фольмера и Вика¹⁷². Русские исследователи Фрумкин, Кабанов, Левина, Заринский, Иофа, Луковцев, Колотыркин, Багоцкий, Яблокова и др.^{147, 173-189} вновь и вновь подтверждали уравнение Тафеля. Применимость уравнения Тафеля для различных металлов была установлена также многочисленными работами Хиклинга и Солта¹⁹⁰⁻¹⁹⁵, а также Бокриса с Парсонсом, Аззамом, Конвеем, Поттером и др.^{148, 190-204, 483}, Боудена и Грю²⁰⁵, Шульдинера и Хора²⁰⁶⁻²¹², Фишера²¹³, Кнорра²¹⁴ и Феттера и Отто¹⁵⁴.

На рис. 209 представлена небольшая часть этих экспериментальных результатов. Из этого рисунка видно также, как сильно иногда отличаются данные, полученные разными авторами при определении перенапряжения на одних и тех же металлах. Отсюда можно сделать вывод, как трудно получить воспроизводимые результаты. Правда, часто сказывается различие в составе электролита. На этом придется остановиться позднее. Наклоны всех этих прямых имеют примерно одинаковую величину [см. ур. (4. 128)]: $b = 0,11 \div 0,12 \text{ в}$ при десятикратном изменении плотности тока. Это отвечает коэффициенту перехода $1 - \alpha \approx 0,5$. Прямые прежде всего отличаются величиной a , которая, согласно уравнениям (4. 105) и (4. 112), в основном зависит от плотности тока обмена i_0 . Величина i_0 для кривых рис. 209 изменяется в пределах от 10^{-3} до $10^{-13} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

Вблизи равновесного потенциала уравнение Тафеля неприменимо, так как, согласно теории, оно является приближенным соотношением, выполняющимся при $|\eta| \gg RT/F$. Отклонение изменения перенапряжения от линейного можно легко увидеть

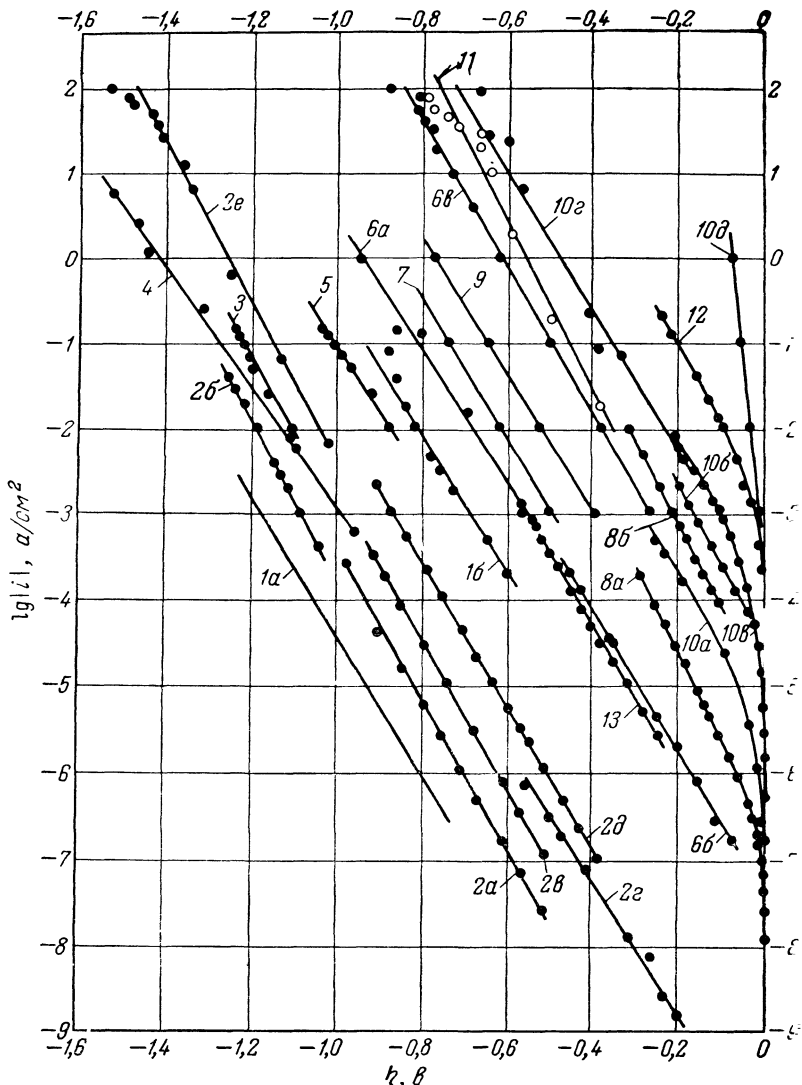


Рис. 209. Зависимость катодного перенапряжения водородного электрода от плотности тока для различных металлов и электролитов по измерениям разных авторов:

- 1 — Pb: а — Кабанов, Иофа ¹⁷⁸, б — Глестон ¹⁶⁸;
 2 — Hg: а — Левина, Заринский ^{175, 176}, б — Тафель ¹³², в — Боуден, Райдил ^{138, 168}
 г — Боуден, Грю ²⁰³, д — Иофа ¹⁷⁹, е — Бокрис, Аззам ¹⁴⁸;
 3 — Cd, Тафель ¹³²; 4 — AgHg_x, Кабанов ¹⁷⁴; 5 — Вi, Тафель ¹³²;
 6 — Ag: а — Кабанов ¹⁷⁴, б — Боуден, Райдил ^{138, 168}, в — Бокрис, Аззам ¹⁴⁸;
 г — Fe, Хиклинг и Солт ¹⁹⁰;
 8 — Ni: а — Бокрис, Поттер ²⁰⁴, б — Легран, Левина ^{180, 181};
 г — Fe, Хиклинг и Солт ¹⁹⁰;
 10 — Pt: а — Боуден, Райдил ^{138, 168}, б — Фольмер, Виск ¹⁷², в — Феттер, Отто ¹⁵⁻
 г — Кабанов ¹⁷⁴, д — Хиклинг, Солт ¹⁹⁰;
 11 — W, Бокрис и Аззам ¹⁴⁸; 12 — Rh, Хор и Шульдинер ²¹²; 13 — С, Эрдей-Груз и Виск ¹⁷

на рис. 209. Значение логарифма плотности тока при линейной экстраполяции до $\eta = 0$ отвечает логарифму плотности тока обмена i_0^* (для перенапряжения перехода) или плотности тока реакции i_p^* (для перенапряжения реакции) в соответствии с осуществляющимся механизмом. Согласно положениям § 140, величины i_0^* и i_p^* являются только кажущимися плотностями тока обмена или реакции, в которые истинные плотности токов обмена $i_{0, \Phi}$ и $i_{0, \Gamma}$ и истинная плотность тока реакции i_p входят в сочетании со степенью заполнения поверхности θ .

б) Очень большие плотности тока

Измерить перенапряжения при очень больших плотностях тока — выше $0,1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ — довольно трудно, так как на измеряемые величины заметно влияют омические падения напряжения в электролите. Омическое падение напряжения $\Delta \epsilon_{\text{ом}}$ на сопротивлении электролита $R_{\text{ом}}$ между поверхностью электрода и капилляром Лuggина — Габера, согласно закону Ома, растет пропорционально плотности тока i , так что $\Delta \epsilon_{\text{ом}} = iR_{\text{ом}}$ выше известных плотностей тока достигает весьма заметных величин. Кроме того, заметную роль играют разогрев электролита, выделение пузырьков водорода и концентрационные изменения.

Для учета и устранения приводящего к ошибкам напряжения $\Delta \epsilon_{\text{ом}}$ Кабановым¹⁷⁴ (см. также^{215, 216}), а также Глесстоном^{166, 217}, Хиклингом и Солтом^{190-195, 218} и Шульдинером^{206-212, 219} были предложены два различных пути. Кабанов применил проволочный электрод (длиной l , радиусом r), омываемый потоком электролита ($20 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}$); омическое падение напряжения $\Delta \epsilon_{\text{ом}} = iR_{\text{ом}}$ определялось вычислением сопротивления по формуле^{215, 216}

$$R_{\text{ом}} = \frac{\rho}{2\pi l} \cdot \ln \frac{a+r}{r} \quad (4.129)$$

где ρ — удельное электрическое сопротивление электролита; l — длина цилиндрического электрода [см. ур. (2. 615)]; a — расстояние удаления капилляра Лuggина от цилиндрической поверхности; r — радиус.

Внося поправку на вычисленное таким образом сопротивление, Кабанов¹⁷⁴ смог подтвердить применимость уравнения Тафеля для платины, серебра и амальгамы серебра при плотностях тока до $100 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис. 209).

Глесстон^{166, 217}, Хиклинг и Солт^{190-195, 218} и Шульдинер^{206-212, 219} измеряли потенциал электрода непосредственно после выключения поляризующего тока. Глесстон и Хиклинг

и Солт применили при этом коммутаторный метод (см. § 98). Шульдинер с помощью осциллографа наблюдал ход зависимости потенциала от времени. Омическое падение напряжения в электролите исчезает сразу * после выключения тока. В противоположность этому, разность потенциалов в двойном электрическом слое изменяется медленно. При этом происходит заряд или разряд двойнослойного конденсатора вследствие протекания тока $i(t)$,

который соответствует мгновенным значениям перенапряжения $\eta(t)$.

На рис. 210 показано изменение потенциала во времени, согласно соотношению Фрумкина ²²¹

$$\eta(t) = \eta(0) - b \ln \left(1 + \frac{i}{bC_{дв}} \cdot t \right) \quad (4.130)$$

которое было подтверждено измерениями Колотыркина ²²² на свинце **. Упрощенное соотношение было выведено еще Армстронгом и Батлером ²²³ и было экспериментально проверено для ртути и платины. При больших плотностях тока первый участок кривой, согласно

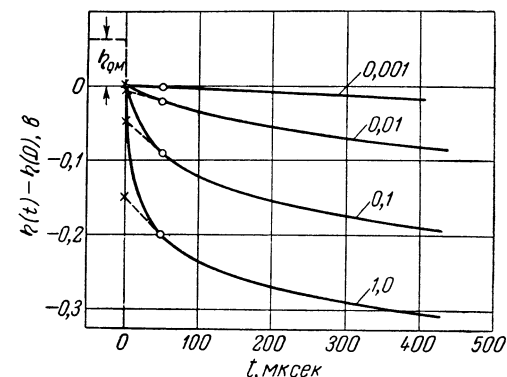


Рис. 210. Изменение потенциала во времени после выключения поляризующего тока плотностью i от 1 до 0,001 $\text{а} \cdot \text{см}^{-2}$ (числа на кривых) при емкости двойного слоя $C_{дв} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$ и справедливости уравнения Тафеля $\eta = a + b \lg i$ для остаточного тока $i(t)$ с $b = 118,2 \text{ мв}$, согласно уравнению (4.130) [по Фрумкину ²²¹].

уравнению (4.130), очень крутой, так что экстраполяция при некоторых условиях ведет к существенно меньшим перенапряжениям, чем они имеют место в действительности в момент времени $t = 0$ ***. На рис. 210 приведена линейная экстраполяция от момента времени $t = 50 \text{ мксек}$.

* Согласно Фальку и Ланге ²²⁰, для исчезновения омического падения напряжения также требуется время, правда, очень короткое. Постоянная времени при этом $\tau = \sigma \epsilon / (4\pi \cdot 10^{11}) \text{ сек}$, где σ — удельное сопротивление электролита [$\text{ом} \cdot \text{см}$], ϵ — диэлектрическая проницаемость. При $\sigma = 10 \text{ ом} \cdot \text{см}$ для хорошо проводящего электролита и $\epsilon = 80$ получается $\tau = 7 \cdot 10^{-5} \text{ мксек}$.

** Уравнение (4.130) получается интегрированием дифференциального уравнения $C_{дв} d\eta/dt = i_0 \cdot e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}$, т. е. в предположении тафелевской зависимости для тока разряда при постоянной емкости двойного слоя $C_{дв}$.

*** При $t = bC_{дв}/i$ эта ошибка экстраполяции достигает уже величины $\Delta\eta = 10 \text{ мв}$ (при $\alpha = 0,5$).

Как Глесстон^{166, 217}, так и Хиклинг и Солт^{190-195, 218} и Шульдинер^{206-212, 219} при больших плотностях тока нашли весьма незначительный рост перенапряжения с увеличением плотности тока. По Фрумкину²²¹ это можно объяснить неправильностью экстраполяции (подобно рис. 210), поскольку первые измерения потенциала были сделаны для недостаточно малых времен*. В предположении о применимости тафельевской зависимости Фрумкин²²¹ с помощью уравнения (4. 130) количественно истолковал данные Хиклинга и Солта^{190-195, 218} и тем самым подтвердил уравнение (4. 130).

Бокрис и Аззам^{148, 149}, казалось бы, установили больший, чем это отвечает тафельевской прямой, рост перенапряжения при плотностях тока вплоть до $100 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и объяснили это как появление предельного тока. Однако Брайтер и Кларрот¹⁴⁴ показали, что если построить график зависимости η от i , получается прямая, так что не появление предельного тока, а омическое падение напряжения вызывает кажущийся рост перенапряжения. Это находится в согласии с данными Кабанова¹⁷⁴, по которым даже при *чрезвычайно больших плотностях тока* вплоть до $100 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ выполняется тафельевское уравнение.

в) *Очень малые плотности тока*

Измерения катодного перенапряжения водорода были проведены при очень малых плотностях тока (до $10^{-8} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$) Боуденом и Райдилом^{138, 168} и Фрумкиным, Левиной, Заринским, Луковцевым, Леграном, Иофа, Кабановым^{147, 175-181, 185} и Бокрисом и Поттером²⁰⁴. Боуден и Грю^{205, 224} измеряли перенапряжение даже при $10^{-9} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Правильность измерений Митуя²²⁵ при $4 \times 10^{-11} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ была поставлена под сомнение Фрумкиным²²¹. И в этой области справедливость тафельевского соотношения смогла получить подтверждение, если потенциал был достаточно далек от равновесного, как это можно видеть на рис. 209.

При работе со столь малыми плотностями тока имеются две существенные трудности. Вследствие наличия в электролите малейших *следов электрохимически восстанавливающихся веществ* часть катодного тока расходуется на восстановление этих веществ, так что на выделение водорода приходится только часть плотности

* Коммутаторный метод Хиклинга и Солта с кратчайшим интервалом времени около 50 *мксек*, согласно уравнению (4. 130), приводит к ошибке около 10 *мв* уже при $i = 10^{-2} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Чувствительность около 5 *мксек* в осциллографических измерениях Шульдинера равнозначна применимости метода до $i = 0,1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ в согласии с экспериментом.

тока i . Из-за этого катодное перенапряжение искажается в сторону более низких значений, на что обратили внимание Мюллер и Конопицкий¹⁶⁷. Ничтожные следы кислорода действуют таким же образом*. Поэтому к герметичности аппаратуры для этих измерений должны быть предъявлены такие же требования, как и к высоковакуумной аппаратуре**.

Для удаления из электролита следов других восстанавливающихся примесей, которые уже не могут быть удалены предварительной очисткой, Левиной и Заринским^{175, 176} был введен метод *предэлектролиза*.

При этом методе в течение нескольких часов через электрод, на котором будут проводиться измерения, или через другой вспомогательный электрод из того же металла с возможно большей поверхностью пропускается катодный ток. Концентрация примесей благодаря электролитическому восстановлению уменьшается настолько, что ток, расходуемый на их восстановление, снижается до пренебрежимо малого значения***. Эта методика исследований в сочетании с применением кранов с жидкостным уплотнением впоследствии многократно использовалась, особенно в работах Бокриса²²⁶.

Другая трудность при измерении перенапряжений при *очень малых* плотностях тока обусловлена *зарядением двойного слоя* при изменении потенциала, например, при включении тока, на что указали Фрумкин²²¹ и Боуден и Грю^{205, 224}. При плотности тока $i = 10^{-9} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ скорость изменения потенциала равна примерно $0,05 \text{ мв} \cdot \text{сек}^{-1} = 3 \text{ мв} \cdot \text{мин}^{-1}$, так что установление потенциала при этой плотности тока происходит уже очень медленно. Это значение является практически нижней границей плотности тока при измерениях перенапряжения, когда стационарное значение потенциала может достигаться в приемлемые промежутки времени.

* Плотность тока $10^{-8} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ обусловлена примесью кислорода: $[\text{O}_2] \approx \approx 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в электролите или $[\text{O}_2] \approx 10^{-4}\%$ в газовой фазе над электролитом или парциальное давление кислорода $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$

** При отсутствии пониженного давления внутри прибора, которое способствует прижиманию кранов, эти требования выполнить особенно трудно. По предложению Левиной и Заринского^{175, 176} в школе Фрумкина получило применение *жидкостное уплотнение* кранов с помощью ртути или других жидкостей.

*** Для быстрой электродной реакции восстановление примесей определяется скоростью их диффузии, т. е. величиной плотности предельного тока диффузии. При этом время полупревращения $\tau = 0,69 V \delta / A D$ (где V — объем электролита, см^3 , δ — толщина диффузионного слоя, см , A — поверхность электрода, см^2 и D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$). Предэлектролиз, разумеется, может быть применен не только при исследовании водородного электрода, но и в других случаях.

г) Малые перенапряжения

При низких перенапряжениях $|\eta| < RT/F$ уравнение Тафеля не выполняется, так как в этой области потенциалов становится заметной обратная реакция, из-за протекания которой при равновесном потенциале $|\eta = 0|$ плотность тока $i = i_+ + i_- = 0$. Перенапряжение η оказывается при этом пропорциональным плотности тока i , что и следовало ожидать как для перенапряжения перехода η_p при наличии механизма Фольмера — Гейровского, согласно уравнениям (4. 84), (4. 103), (4. 110) и (4. 111), так и для перенапряжения реакции η_r , по уравнению (4. 85), и перенапряжения диффузии η_d , согласно уравнению (4. 87). Пропорциональность должна соблюдаться также и при механизме Фольмера — Тафеля по уравнениям (4. 106), (4. 107) и (4. 108). Линейность вблизи равновесного потенциала была впервые установлена Гамметом^{142, 155}, а позднее Фольмером и Викком¹⁷², Фрумкинским, Долиным, Эршлером, Левиной и Луковцевым^{147, 153}, Кнорром, Брайтером, Кларротом с сотрудниками^{143, 144, 214, 215, 227-229}, Бокрисом и Поттером²⁰⁴ и Феттером и Отто¹⁵⁴ на платиновых металлах, а также на никеле. Подробнее об этом будет сказано при обсуждении сопротивления поляризации.

Фольмер и Виск¹²⁷ для малых катодных и анодных перенапряжений на платине, иридии и золоте подтвердили уравнение (2. 15), получив кривые, подобные изображенным на рис. 49. На рис. 211 представлены поляризационные кривые. Здесь имеет место только перенапряжение перехода. Плотность тока обмена имеет наибольшую величину на иридии $i_0 = 12,5 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$, для платины $i_0 = 4,5 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$ и для золота $i_0 = 0,9 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$.

При замедленности диффузии или реакции Гаммет^{142, 155}, Кандлер, Кнорр, Швитцер^{143, 227, 484*} и Лошкарев и Есин¹⁷

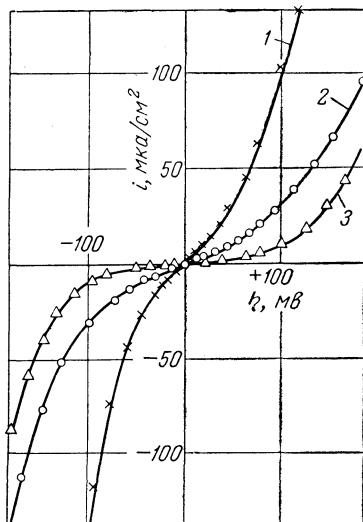


Рис. 211. Зависимость перенапряжения выделения и ионизации водорода ($\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$) на Ir (1), Pt (2) и Au (3) в 0,1 н. растворе H_2SO_4 при 20°C и $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ (i_d примерно $1-2 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$) от плотности тока (по Фольмеру и Вилку¹⁷²).

* В работе Кнорра и Шварца⁴⁸⁴ значение b ($b = 44 \div 66 \text{ мВ}$) несколько больше теоретического.

по данным Ройтера и Полуяна²³⁰ смогли подтвердить уравнение (4. 91) для платины и палладия. Отклонения, вызванные дополнительным влиянием замедленности перехода, Гаммет¹⁵⁵ объяснил количественно с помощью уравнения (4. 104).

На рис. 212 показана поляризационная кривая 1 по данным Кандлера, Кнорра и Швитцера²²⁷, которая отвечает только пере-

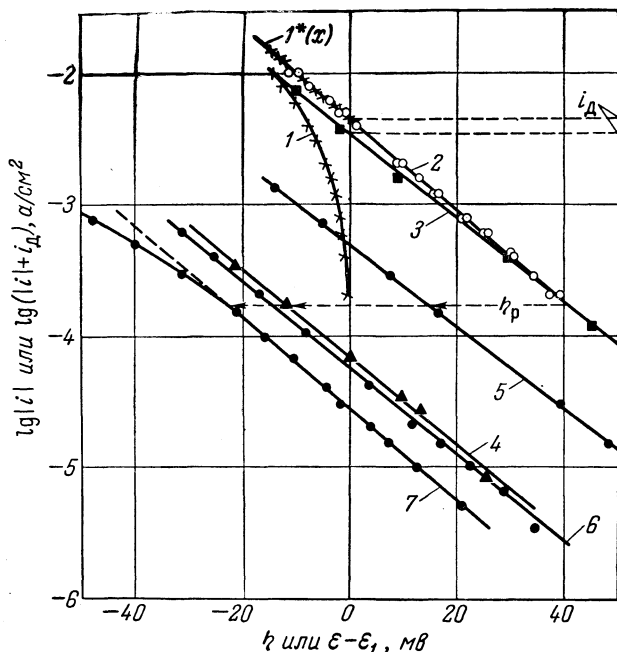


Рис. 212. Зависимость перенапряжения диффузии (η_d — кривые 1, 2, 3) и перенапряжения реакции (η_p — кривые 4, 5, 6, 7) при пропускании водорода (1, I^*) и азота (2—7) от $\lg i$ (по Кандлеру, Кнорру и Швитцеру²²⁷ — кривые 1, 2 и по Брайтеру и Клармроту¹⁴⁴ — кривые 3—7). Потенциал водородного электрода ε при пропускании азота пересчитан на ε_1 при давлении водорода 1 атм.

напряжению диффузии η_d , согласно уравнению (4. 91), при $i_c = i_d$ и пропускании водорода (1 атм). При нанесении η_d против $\lg(|i| + i_d) = \lg i_d + \lg(1 - i/i_d)$ экспериментальные точки, отмеченные крестиками (кривая I^*), ложатся на прямую 2. При пропускании азота водород удаляется из электролита почти нацело, так что количество водорода у поверхности электрода определяется скоростью замедленной стадии — диффузии водорода от поверхности. При этом наблюдается тафельская зависимость, как показывают экспериментальные данные рис. 212 (кривые 2 и 3).

Кривые 5—7 рис. 212 представляют собой поляризационные кривые, полученные Брайтером и Кларотом¹⁴⁴ на золоте (кривая 4 — на отравленной платине) при пропускании азота. Они являются тафельскими прямыми, отвечающими замедленной рекомбинации, с $b = 29,6$ мв. Напротив, кривая 3 представляет зависимость равновесного потенциала от плотности тока* в соответствии с количеством водорода у поверхности электрода. Разность потенциалов между кривой 3 и кривыми 4—7 представляет собой чистое перенапряжение реакции η_p , для которого тафельское уравнение выполняется с большой точностью, поскольку $|\eta_p| > RT/2F$. Кривые 4—7 отличаются только величиной плотности тока обмена реакции i_p .

Рассчитанные по уравнению (4. 107) кривые рис. 203 показывают переход от тафельских прямых с $b = 29$ мв к прямым с $b = 116$ мв, как это иногда можно наблюдать. Кривая 1 на рис. 213 как раз и иллюстрирует этот переход (измерения Брайтера и Кларота¹⁴⁴ на платине). После активации поверхности электрода перенапряжение отвечает перенапряжению

реакции рекомбинации η_p (кривая 2), что соответствует кривой для $i_0/i_p = \infty$ на рис. 203**. Влияние диффузии, которое можно сделать заметным при изменении режима размешивания электролита, в случаях 1 и 2 не имеет места. При изменении состояния поверхности электрода после активации плотность тока обмена i_0 становится значительно больше, в то время как плотность тока обмена реакции i_p возрастает только в 10,5 раз.

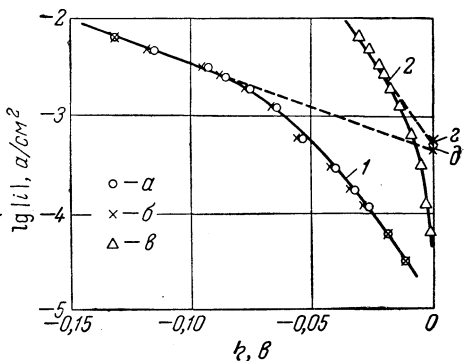


Рис. 213. Зависимость плотности тока от перенапряжения выделения водорода на Pt (гладкая) при $p_{H_2} = 1$ атм (по Брайтеру и Клароту¹⁴⁴):

1 — $b = 116$ мв; $i_p = +60$ мкА·см⁻²; 2 — $b = 29$ мв, $i_p^* = +600$ мкА·см⁻²;

а — на вращающемся электроде; б — без перемешивания; в — после активации электрода без перемешивания; г — $i_p = 630$ мкА·см⁻²; д — $i_0 = 0,420$ мкА·см⁻².

* По этому вопросу см. также работу Колотыркина Я. М. и Чемоданова А. Н., ДАН СССР, 134, 128 (1960). (Прим. ред.)

** Природа излома на измеренных Шульдинером кривых не вполне ясна, поскольку зависимость от размешивания²⁰⁶ также имеет излом. См. критические замечания Айзенберга и Штерна к работе Шульдинера²⁰⁸, которые связывали излом с появлением предельного диффузионного тока H⁺-ионов.

Подобные изменения логарифмической зависимости плотности тока от напряжения наблюдались также другими авторами: Бокрисом и Конвеем²⁰², Дюркесом²³¹, Шульдинером и Хором^{210-212*} и Фетгером и Отто¹⁴⁷. Но Шульдинер и Хор нашли для величины b значение не только 29 мв, но и 40 мв²⁰⁹⁻²¹², которое отвечает кажущейся величине коэффициента перехода $2-\alpha = 1,5$ в механизме Фольмера — Гейровского. Шульдинером и Хором²¹¹ найден интересный случай изменения величины b при использовании сплавов золота с палладием. Как показывает рис. 214, коэффициент b изменяется от $b = 27$ мв на золоте до $b = 40$ мв на палладиуме*.

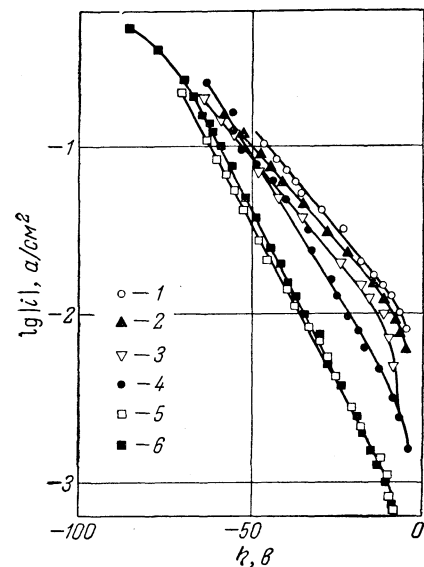


Рис. 214. Зависимость плотности тока от перенапряжения выделения водорода на Au, Pd и их сплавах в 2 н. растворе H_2SO_4 при $p_{H_2} = 1$ ат.м и $29^\circ C$ (по Шульдинеру и Хору²¹¹):

1 — на Pd, $b = 40$ мв; 2 — $[Au]/[Pd] = 0,24$, $b = 41$ мв; 3 — $0,43$, $b = 40$ мв; 4 — $0,88$, $b = 33$ мв; 5 — $2,70$, $b = 28$ мв; 6 — на Au, $b = 27$ мв.

(измерения Леграна и Левиной¹⁸⁰ на никеле). При уменьшении pH (подкислении раствора) равновесный потенциал водородного электрода сдвигается к более положительным потенциалам. Смешанный потенциал $\epsilon_{см}$ в общем случае изменяется только на некоторую долю этого сдвига, так что катодное перенапряжение водорода при смешанном потенциале будет возрастать. Влияние коррозии станет тогда заметным при более

* Точки, отвечающие большим плотностям тока, на рис. 214 не показаны, так как значения перенапряжения занижены вследствие недостаточной разрешающей способности осциллографа по времени (ср. § 141).

высоких плотностях тока. В щелочном растворе (рис. 215, б), согласно Луковцеву, Левиной и Фрумкин¹⁴⁷, это влияние нельзя обнаружить, так как при больших значениях рН потенциал

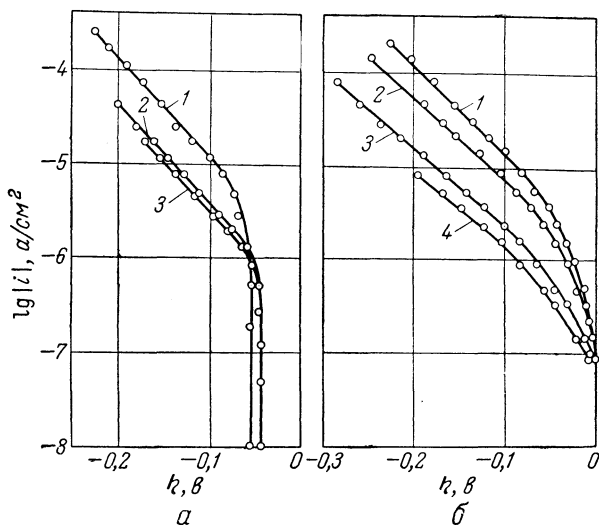


Рис. 215. Зависимость перенапряжения выделения водорода от плотности тока на Ni (по Леграну и Левиной¹⁸⁰ и Луковцеву, Левиной и Фрумкин¹⁴⁷):

а — в растворах HCl: 1 — 0,085 н.; 2 — 0,012 н.; 3 — 0,0015 н.;
б — в растворах NaOH: 1 — 0,42 н.; 2 — 0,047 н.; 3 — 0,0075 н.; 4 — 0,001 н.

электрода даже при $\eta = 0$ настолько отрицателен, что заметное катодное растворение никеля не может иметь места. Точно такие же наблюдения на никеле сделаны Бокрисом и Поттером²⁰⁴.

д) Перенапряжение ионизации водорода

Анодное перенапряжение водорода, т. е. перенапряжение, отвечающее электрохимическому окислению водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$, в сравнении с катодным перенапряжением изучено мало. Для измерений в анодной области характерно наличие предельных плотностей тока. Предельная плотность тока диффузии i_d появляется вследствие ограниченности скорости диффузии молекулярного водорода, предельная плотность тока реакции i_p^* — вследствие ограниченности скорости диссоциации (механизм Тафеля) или адсорбции H_2 .

Предельные плотности тока диффузии наблюдали уже Закур²³², Вайгерт²¹ и позднее Бенневитц²³³, Секине²³⁴, Гаммет¹⁴²,

Талингер и Фольмер²³⁵, Луковцев, Левина, Фрумкин¹⁴⁷, Кнорр, Брайтер и сотр.^{144, 214, 229, 236}, а также Айказян и Федорова²³⁷ и Фрумкин и Айказян¹⁶⁰. Эти предельные плотности тока диффузии характеризуются зависимостью от размешивания электролита, как это отчетливо видно из представленных на рис. 216 результатов измерений Айказяна и Федоровой²³⁷. На платинированной платине получают предельные плотности тока диффузии, количественно совпадающие с вычисляемыми из соотношения Левича²³⁸⁻²⁴⁰ [см. также ур. (2. 91) и (2. 155)]:

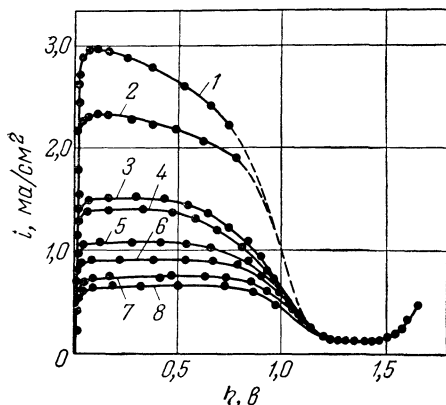


Рис. 216. Зависимость перенапряжения анодной ионизации водорода от плотности тока на вращающемся дисковом электроде из гладкой платины диаметром 5 мм в 1 н. растворе H_2SO_4 при $p_{H_2} = 1$ атм и $23,0^\circ C$ для разных скоростей вращения m (по Айказяну и Федоровой²³⁷):

1 — $m = 43,7$ об/сек; 2 — 23,4; 3 — 11,6;
4 — 8,66; 5 — 5,08; 6 — 3,66; 7 — 2,0;
8 — 1,5.

этот спад тока в потенциостатических условиях наблюдается при потенциале около 50 мв и для иридия и для родия. Этот глубокий спад тока был измерен еще Нернстом и Мерриамом²⁴¹, Закуром²³², Гамметом¹⁴² и позднее Викке и Веблусом²⁴² и Фрумкиным и Айказяном¹⁶⁰. Это явление объясняется образованием на благородных металлах окисного (хемосорбционного) слоя (см. § 155), на котором диссоциация или адсорбция молекулярного водорода не может больше идти достаточно быстро. На образование таких слоев указывают также наблюдавшиеся

$$i_{д, j} = - \frac{n}{\nu_j} \cdot \frac{Fc_j \omega^{1/2} D_j^{2/3}}{1,75 \nu^{1/6}} \quad (4. 131)$$

Вместо множителя 1,75 будет точнее подставить, согласно Грегори и Риддифорду, множитель из уравнения (2. 155а). Для молекулярного водорода множитель $n/\nu_j = -2$. Величина $\omega = 2\pi m$ (m — угловая скорость; ν — кинематическая вязкость * и D_j — коэффициент диффузии).

Поразительным является спад тока в области перенапряжений выше $\eta = +0,9$ в до величины предельной плотности тока реакции i_p , не зависящей от размешивания. Согласно Брайтеру, Кнорру и Меггле²²⁹

* Кинематическую вязкость η/ρ обычно обозначают через ν , ее не следует путать со стехиометрическим коэффициентом ν вещества S.

Армстронгом и Батлером ²⁴³ в этой области анодных потенциалов колебания потенциала.

Для поляризационных кривых, вплоть до появления предельной плотности анодного диффузионного тока i_d , очень хорошо выполняется уравнение (4.87) для чисто диффузионного перенапряжения, согласно исследованиям Брайтера, Кнорра и Меггле ²²⁹. На рис. 217 представлены данные этих авторов для

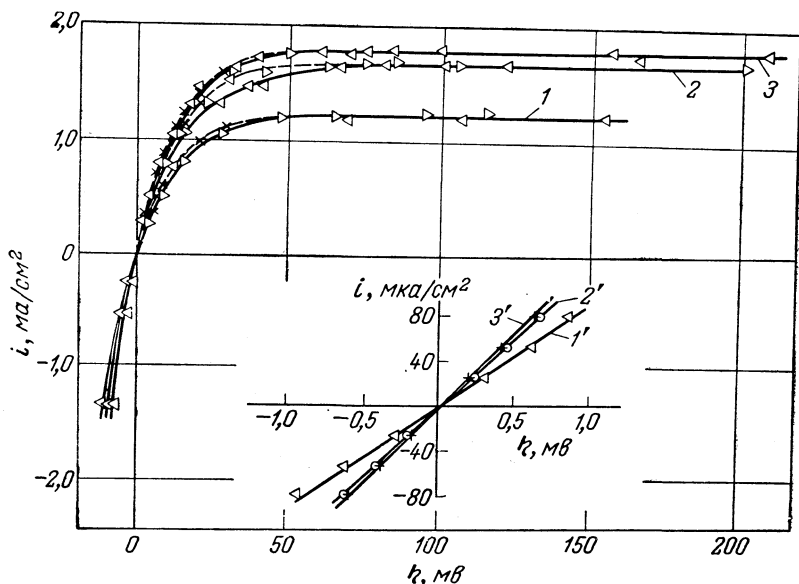


Рис. 217. Зависимость перенапряжения ионизации водорода от плотности тока на Pt в 2 н. растворе H_2SO_4 при 1 атм и различной интенсивности размешивания электролита [по Брайтеру, Кнорру и Меггле ²²⁹]:

1, 1' — $m = 61,5 \text{ об} \cdot \text{сек}^{-1}$; 2, 2' — 69; 3, 3' — 73. [Штриховые кривые для перенапряжения диффузии η_d рассчитаны по ур. (4.87)].

платины, которые отвечают теоретическим кривым для $n/\nu = 2,0$ (см. рис. 57). На иридии, родии ²²⁹ и палладии ²⁴⁴ также были получены кривые, отвечающие чисто диффузионному перенапряжению. Однако исследования Брайтера и Кларота ¹⁴⁴ показали, что наряду с чисто диффузионным перенапряжением η_d наблюдается перенапряжение $\eta > \eta_d$, т. е. проявляется перенапряжение перехода $\eta_p = \eta - \eta_d$. Луковцев, Левина и Фрумкин ¹⁴⁷ смогли и для никеля достичь в щелочных водных растворах предельных плотностей тока диффузии, зависящих от режима размешивания электролита, так как в щелочных растворах потенциал

остается вследствие большой величины рН столь отрицательным, что анодное растворение никеля еще не сказывается.

Не зависящие от режима размешивания предельные плотности анодного тока реакции были описаны еще Закуром²³² и Ройтером и Полуяном²³⁰, но признаны за таковые впервые Лошкаревым и Есиным и Гориути и Окамото^{245 246}. Особенно подробно предельные плотности тока реакции изучали Брайтер и Кнорр с сотр.^{144, 229},

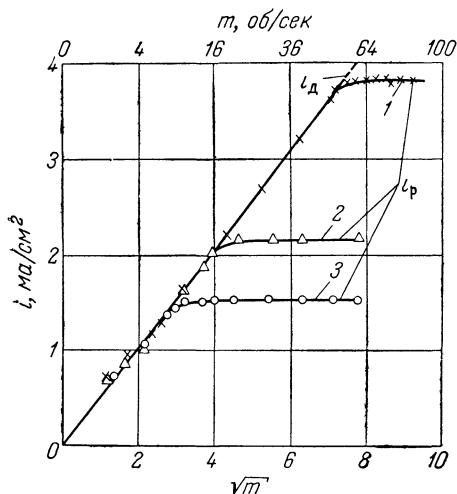


Рис. 218. Переход от анодной предельной плотности тока диффузии к предельной плотности тока реакции (адсорбция) для водородного электрода на Pt при $\eta = +45$ мв, $p_{H_2} = 1$ атм и 23° С с увеличением скорости вращения m дискового электрода (по Фрумкин и Айказяну¹⁶⁰):

1 — $[H_2SO_4] = 1$ н, 2 — $[HCl] = 1$ н,
3 — $[HBr] = 1$ н.

ментальная кривая совпадает с уравнению (4. 123).

Для перенапряжения ионизации водорода η при учете замедленности одновременно перехода, диффузии и реакции Лошкарев и Есин¹⁷ на основе своего уравнения (4. 106) дали соотношение

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha F} \cdot \left[\ln i - \ln \left(\sqrt{1 - \frac{i}{i_c}} - e^{-\frac{F}{RT} \eta} \right) \right] \quad (4. 132)$$

или в форме тафельского уравнения с поправочным членом $b \ln k$

$$\eta = a + b \ln i + b \ln k$$

Феттер и Отто¹⁵⁴ и Фрумкин и Айказян¹⁶⁰. На рис. 218 показан переход от зависящей от размешивания предельной плотности тока диффузии к не зависящей от размешивания предельной плотности тока реакции при увеличении скорости перемешивания. Фрумкин и Айказян¹⁶⁰ связывали предельную плотность тока реакции с замедленностью адсорбции H_2 на платине, скорость которой различна в присутствии ионов SO_4^{2-} , Cl^- и Br^- . Далее, на рис. 218 отчетливо видна линейная зависимость предельной плотности тока диффузии i_d от $\sqrt{m} = \sqrt{\omega/2\pi}$, согласно уравнению Левича (4. 131). Поляризационная кривая для появления подобного предельного тока реакции i_p показана на рис. 219 (по данным Феттера и Отто¹⁵⁴). И здесь появление i_p может быть объяснено замедленностью адсорбции водорода. Экспериментальная кривая совпадает с

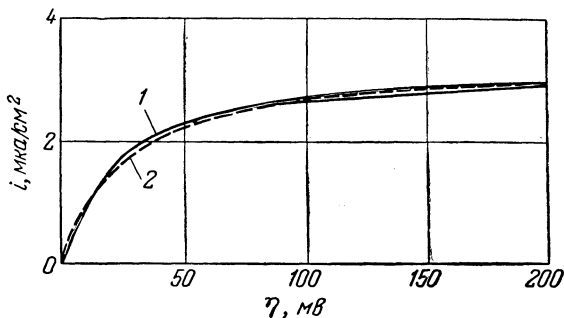


Рис. 219. Зависимость перенапряжения анодной ионизации водорода от плотности тока с появлением не зависящей от размешивания предельной плотности тока реакции i_p^* (адсорбция H_2) (по Феттеру и Отто¹⁵⁴):

1 — экспериментальная кривая, полученная при исследовании на Pt (неактивная) в 1% н. растворе H_2SO_4 при $p_{H_2} = 0,092$ атм (= 70 мм рт. ст.); 2 — рассчитанная теоретически [по ур. (4. 123)] с $i_0^* = 132$ мка·см⁻², $i_p^* = 3,0$ мка·см⁻², $\theta_0/(1 - \theta_0) = 0,034$, $i_p/2i_0 = 0,98$ и $\alpha_T = 0,56$.

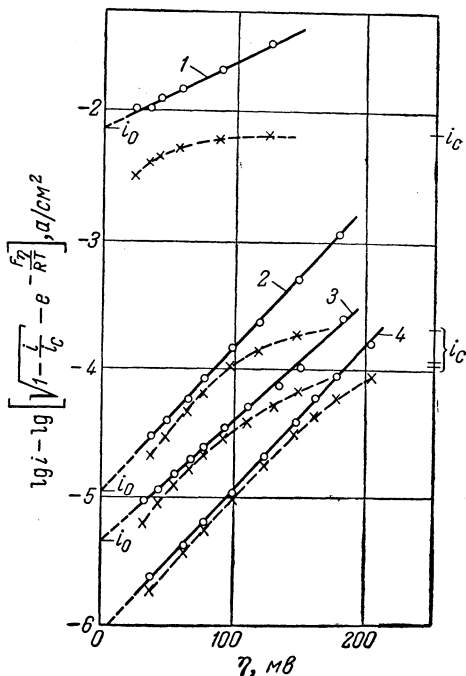


Рис. 220. Зависимость перенапряжения анодной ионизации водорода от плотности тока при замедлении одновременно перехода, диффузии и реакции [прямые отвечают исправленным по ур. (4. 132) опытным значениям (штриховые кривые)]:

1 — в 1 н. растворе HCl (по данным Ройтера и Полуяна²³⁰), на Pt, $i_c = 7,0$ ма·см⁻²; $i_0 = 7,5$ ма·см⁻², $\alpha = 0,30$;

2 — 4 — в 0,1 н. растворе H_2SO_4 (по данным Фольмера и Вика¹⁷²): 2 — на Pt, $i_c = 0,213$ ма·см⁻², $i_0 = 12,5$ ма·см⁻², $\alpha = 0,63$; 3 — на Pt, $i_c = 0,11$ ма·см⁻², $i_0 = 5,0$ ма·см⁻², $\alpha = 0,52$; 4 — на Au, $i_c = 0,12$ ма·см⁻², $i_0 = 0,9$ ма·см⁻², $\alpha = 0,63$ (по Лошкареву и Есину¹⁷).

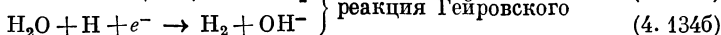
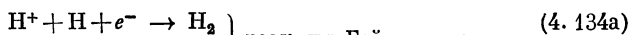
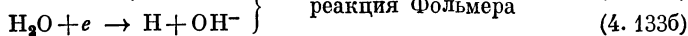
Этот поправочный член учитывает обеднение электролита из-за медленности диффузии и реакции $[V \sqrt{1 - (i/i_c)}]$, а также обратную реакцию ($e^{-F\eta/RT}$).

Данные измерений Фольмера и Викка ⁷², которые изображены на рис. 211, и Ройтера и Полуяна ²³⁰ были пересчитаны Лошкаревым и Есиным ¹⁷ по уравнению (4.132). Полученные прямые (рис. 220) подтверждают это уравнение (4.132). Эти прямые представляют собой анодную составляющую внешнего тока $i_+ = i_0 \cdot e^{\alpha F \eta/RT}$, если диффузия или реакция быстрые ($i_c = \infty$). Из наклона прямых можно получить коэффициент перехода α , а продолжая прямые до $\eta = 0$ — плотность тока обмена i_0 .

§ 142. Зависимость перенапряжения от рН с учетом ζ -потенциала

а) Зависимость перенапряжения от рН, установленная теоретически

Зависимость перенапряжения водородного электрода от рН была изучена преимущественно Фрумкинским и его школой. С учетом ζ -потенциала диффузной части двойного слоя (см. § 40) Фрумкин ¹³⁵ для перенапряжения η и для потенциала ϵ вывел соотношения, которые были подтверждены на опыте. В катодной области, где соблюдается тафелевская линейная зависимость с коэффициентом перехода $\alpha = 1 - \alpha_\Phi$ или $1 - \alpha_\Gamma$ ($0 < \alpha < 1$), лимитирующей стадией является (см. § 140) реакция Фольмера или Гейровского. При этом может реагировать либо сам ион водорода, как это (по Фрумкину с сотр.) имеет место в кислом растворе, либо молекула воды ведет себя как источник протонов, как это происходит преимущественно в щелочных растворах. Таким образом, имеются следующие возможные реакции:



[см. также ур. (4.79), (4.79a), (4.81) и (4.81a)].

Величина ζ -потенциала диффузной части двойного слоя, по Фрумкину ¹³⁵, двояким образом влияет на скорость электродной реакции (см. § 49 и 51). Согласно уравнению (2.18a, б), меняется концентрация $c_{\text{пов}}$ реагирующих ионов зарядности z непосредственно у поверхности электрода по сравнению с концентрацией c в глубине раствора, так что

$$[\text{H}^+]_{\text{пов}} = [\text{H}^+] \cdot e^{-\frac{F}{RT} \zeta} \quad (4.135a)$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{пов}} = [\text{H}_2\text{O}] \quad (4.135b)$$

Кроме того, разность потенциалов, определяющая плотность тока перехода i , изменяется до величины $\varepsilon - \zeta$, так что нужно применить уравнение (2. 19а, б)

$$i = -k [\text{H}^+]_{\text{пов}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varepsilon - \zeta)} \quad (4. 136а)$$

$$i = -k [\text{H}_2\text{O}]_{\text{пов}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varepsilon - \zeta)} \quad (4. 136б)$$

Из уравнений (4. 135) и (4. 136) для случая а (реагирует H^+) вытекает решенная относительно ε зависимость от рН (по Фрумкин^{135, 136, 221, 247, 248}):

$$\varepsilon = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i| + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln [\text{H}^+] - \frac{\alpha}{1-\alpha} \zeta + \text{const} \quad (4. 137а)$$

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i| + \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{\alpha}{1-\alpha} \zeta + \text{const} \quad (4. 138а)$$

и для случая б (реагирует H_2O ²⁴⁸):

$$\varepsilon = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i| + \zeta + \text{const} \quad (4. 137б)$$

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i| - \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{H}^+] + \zeta + \text{const} \quad (4. 138б)$$

Уравнение (4. 138) для перенапряжения η получается из уравнений (4. 137) и соотношения $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 = \varepsilon - (RT/F) \cdot \ln ([\text{H}^+]/\sqrt{p_{\text{H}_2}}) = \varepsilon - (RT/F) \ln [\text{H}^+]$ при $p_{\text{H}_2} = 1$ атм. Оба уравнения (4. 137) следуют также из (2. 21) при $z_{\text{в}} = 0$ (случай а) и $z_{\text{в}} = -1$ (случай б, OH^-). Коэффициент перехода α равен либо $\alpha_{\text{Ф}}$, либо $\alpha_{\text{Г}}$.

б) Зависимость перенапряжения от рН при избытке постороннего электролита ($\zeta = \text{const}$), установленная экспериментально

Потенциал диффузной части двойного слоя ζ (см. § 40) зависит от состава электролита и, следовательно, от концентрации ионов водорода. При большой концентрации посторонних ионов, когда иональная концентрация $\sum z_j^2 c_j \gg c_{\text{H}^+}$, влиянием концентрации ионов водорода на ζ -потенциал можно пренебречь*. Тогда уравнения (4. 137) и (4. 138) существенно упрощаются, поскольку

* На величину ζ -потенциала, согласно § 40, влияет также специфическая адсорбция.

ζ -потенциал как постоянную, не зависящую от концентрации ионов водорода величину можно включить в константу*.

Зависимость η от рН была исследована для ртути, а также для никеля. На рис. 221 показана зависимость плотности тока от потенциала электрода ε (тафельские прямые) для ртути при зна-

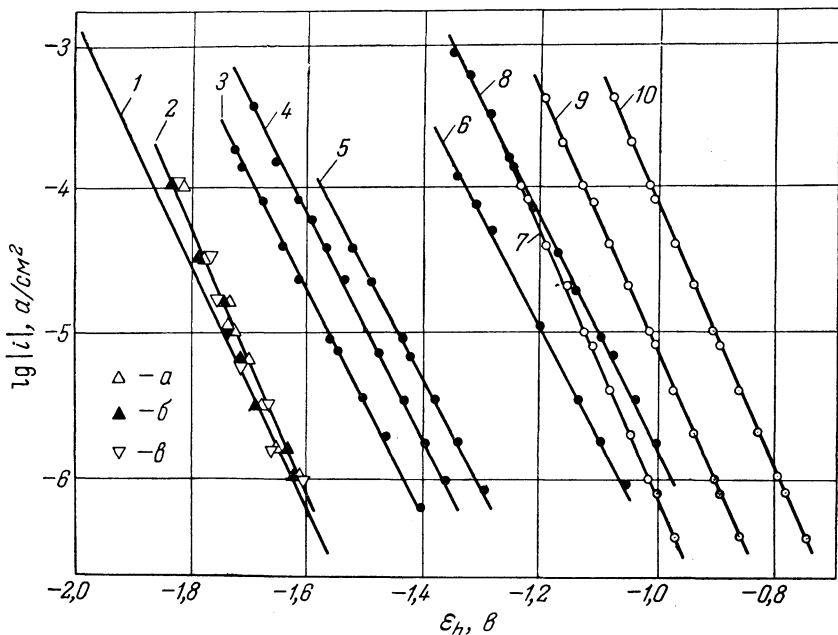


Рис. 221. Зависимость хода поляризационных кривых (тафельских прямых) на Hg от рН при 20° С и избытке постороннего электролита (ионная концентрация $\sum z_i^2 c_i = 0,6 M$):

1 — рН = 13,3, $\alpha = 0,50$ для 0,3 М КОН (по Капцан и Иофа¹⁸⁸); 2 — рН = 11,1 (а), 12,1 (б), 12,8 (в), $\alpha = 0,46$ для КОН + 1 М КСl (по Бокрису и Уотсону²⁵¹); 3, 4, 5, 6, 8 — рН = 6,9, 6,33, 5,82, 3,36, 2,8 соответственно, $\alpha = 0,53$ для 0,3 М КСl + 0,1 М $K_2PO_4 + x$ М КОН (по Багоцкому и Яблоковой¹⁸⁷); 7, 9, 10 — рН = 3,1; 2,1; 1,1 соответственно, $\alpha = 0,48$ для HCl + KCl (по Багоцкому²⁵⁰).

чениях рН от 1 до 7 в присутствии избытка постороннего электролита по данным Багоцкого и Яблоковой^{186, 187, 250} (см. также рис. 226). Прямые измерения поляризационных кривых на ртути при более высоких значениях рН в электролитах, содержащих

* Влияние потенциала ε на ζ , согласно уравнению (2. 25), в общем незначительно, как показывают исследования Герасименко и Слендика²⁴⁹ и Фрумкина¹³⁵, если только речь идет о потенциалах, достаточно удаленных от потенциала электрокапиллярного максимума.

ионы щелочных металлов в больших концентрациях, согласно Багоцкому и Яблоковой¹⁸⁷, не могут быть осуществлены, так как выделение водорода сопровождается выделением щелочных металлов с образованием амальгам. Несмотря на это, Бокрис и Уотсон²⁵¹ провели измерения перенапряжения на ртути в 0,002 н., 0,02 н. и 0,1 н. растворах КОН с добавкой 1 н. раствора КСl (см. рис. 221). Эти данные отчетливо демонстрируют независимость потенциала электрода ε от величины рН, как это следует из уравнения (4. 1376).

Капцан и Иофа^{188, 189, 252, 253} исследовали перенапряжение η в зависимости от скорости растворения амальгам щелочных металлов различных концентраций, сопровождающегося выделением водорода ($i_a = |i_k|$). Для этого случая, в соответствии с уравнением (4. 1386), было найдено тафелевское соотношение

$$\eta = -1.507 + 0.105 \times \lg[\text{OH}^-] - 0.118 \cdot \lg |i| \quad (4. 139)$$

Эти данные для 0,3 М раствора КОН (иональная концентрация 0,6 М) приведены на рис. 221. Кривым, приведенным на рис. 221, во всей области рН отвечает приблизительно постоянное значение ζ-потенциала благодаря постоянству ионной силы.

На рис. 222 для проверки уравнения (4. 137) представлены значения электродного потенциала ε_h, отвечающие постоянной плотности тока $i = 10^{-4} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и взятые из данных рис. 221, в зависимости от рН. Получается линейная зависимость ε_h от рН в кислых и нейтральных электролитах, отвечающая уравнению (4. 137а) с $1 - \alpha = 0,50$. В щелочном растворе потенциал не зависит от рН, как это видно из данных Бокриса и Уотсона²⁵¹ для ртути (кривая 2б) и Луковцева, Левиной и Фрумкина¹⁴⁷ для никеля (кривая 3). Как для ртути, так и для никеля в щелочном растворе при избытке посторонних ионов (ζ = const) подтверждается уравнение (4. 1376).

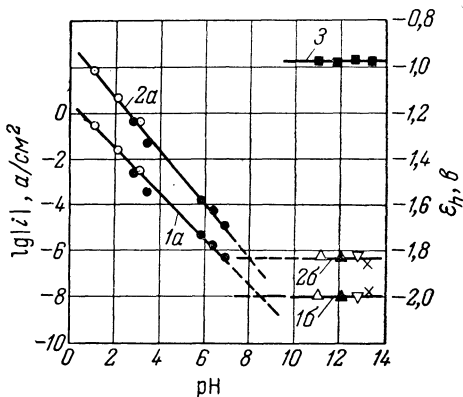


Рис. 222. Зависимость катодного перенапряжения водорода от рН на Hg (1, 2) и Ni (3) при избытке постороннего электролита (по данным Луковцева, Левиной и Фрумкина¹⁴⁷):

1 — $\lg |i|$ при постоянном потенциале $\epsilon_h = -1,4 \text{ в}$ (см. рис. 221); 2 — ϵ_h при постоянной плотности катодного тока $i = -10^{-4} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ (см. рис. 221; $\alpha = 0,50$); 3 — ϵ_h при $i = -10^{-4} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

На никеле в кислом растворе Луковцев, Левина и Фрумкин¹⁴⁷ нашли зависимость потенциала от рН, согласующуюся с уравнением (4. 137а) при постоянстве ζ -потенциала (избыток посторонних ионов). На ртутном капельном электроде еще Герасименко и Слендик²⁵⁴ в той же области низких значений рН установили возрастание потенциала электрода на $2,303 \cdot 2RT/F$ (≈ 116 мв) на единицу рН в соответствии с уравнением (4. 137а). Измерения Боудена²⁵⁵ также подтвердили эту зависимость даже при $i > > 20$ мка \cdot см⁻² *. Вместе с тем было установлено и для никеля, и для ртути, что в кислом растворе имеет место первичное восстановление H^+ , а в щелочных электролитах — H_2O .

Линейная зависимость плотности катодного тока i от концентрации ионов водорода $[H^+]$ в области рН < 8 при постоянном потенциале (см. рис. 222) отвечает порядку катодной электрохимической реакции $z_{0, H^+} = +1$. Эта зависимость при постоянном ϵ была установлена еще измерениями Левиной и Заринского¹⁷⁵ и Фрумкина^{136, 247}. Независимость плотности тока от величины рН при постоянном потенциале $\epsilon_h = -1,4$ в (кривая 1б, рис. 222) означает, что порядок электрохимической реакции $z_{0, H^+} = 0$ (для ртути и никеля в щелочных электролитах). Следовательно, в щелочном растворе ионы H^+ или OH^- не являются окисленными веществами реакции перехода. Таким образом, исходя из порядков электрохимических реакций, можно сделать вывод о том, что в кислом растворе осуществляется *случай а*, в щелочном — *случай б* реакций перехода (4. 133) или (4. 134).

*в) Зависимость перенапряжения от рН
в отсутствие постороннего электролита,
установленная экспериментально*

При изучении зависимости перенапряжения водорода от концентрации чистой кислоты или основания нужно считаться не только с изменением концентрации H^+ -ионов, т. е. величины рН, но и с изменением ζ -потенциала в диффузной части двойного слоя, связанным с изменением ионной силы электролита. По-

* Именно измерения Боудена²⁵⁵ послужили основанием для утверждения, что перенапряжение водорода даже при добавках постороннего электролита не зависит от рН. Подробный анализ показывает, однако, что полученные Боуденом тафелевские прямые при $i = 20$ мка \cdot см⁻² имеют заметный излом. Прямые η , $\lg i$ при $i < 20$ мка \cdot см⁻² показывают упоминаемую независимость от рН. Напротив, тафелевские прямые для $i > 20$ мка \cdot см⁻² совпадают с зависимостью от рН, приведенной на рис. 221 и 222, как это и было установлено Фрумкиным¹³⁵. Аномалии на тафелевских прямых, по Багоцкому и Яблоковой, следует объяснить загрязнениями.

этому в уравнениях (4. 137) и (4. 138) в отсутствие постороннего электролита нельзя больше считать ζ-потенциал постоянным, как при избытке посторонних ионов.

Для 1,1-зарядного электролита, согласно Фрумкину¹³⁵ (см. также¹⁷⁶), из теории диффузной части двойного слоя Штерна²⁵⁶ при средних разбавлениях и $\zeta < 0$ вытекает приближенно выполняющееся простое соотношение *

$$\zeta = \text{const} + \frac{RT}{F} \cdot \ln c \quad (4. 140)$$

Отсюда следует для кислот при $c = [\text{H}^+]$

$$\zeta = \text{const} + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{H}^+] \quad (4. 140a)$$

для оснований при $c = [\text{OH}^-]$

$$\zeta = \text{const} + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{OH}^-] \quad (4. 140б)$$

Физический смысл всех трех уравнений (4. 140) легко понять. При подстановке уравнения (4. 140a) в уравнение (4. 135a) для концентрации ионов водорода в диффузной части двойного слоя в непосредственной близости к поверхности электрода $[\text{H}^+]_{\text{пов}}$ получается значение, не зависящее от концентрации кислоты $c = [\text{H}^+]$. То же самое справедливо для катионов основания при $\zeta < 0$. При названных условиях H^+ -ионы постоянной концентрации $[\text{H}^+]$ образуют находящуюся в растворе обкладку гельмольтцевского плотного слоя (см. § 40), которая заряжена до практически постоянной разности потенциалов $\varphi - \varphi_{\text{макс}}$. Поэтому независимо от концентрации кислоты c обкладка плотного двойного слоя, образованная катионами, остается приблизительно одной и той же.

При этих предположениях [см. ур. (4. 140)], согласно Фрумкину^{135, 136, 221, 247, 248}, для разбавленных кислот в случае *a* при разряде H^+ -ионов из уравнений (4. 137a) и (4. 138a) вытекают соотношения:

$$\varepsilon = - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i| + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{H}^+] + \text{const} \quad (4. 141a)$$

$$\eta = - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln |i| + \text{const} \quad (4. 141б)$$

* Для справедливости этого равенства концентрация c должна оставаться ниже известной величины (разбавленный раствор), так чтобы $\zeta \gg RT/F$. Кроме того, должно быть $\zeta \ll \Delta\varphi$ (разность потенциалов $\varphi - \varphi_{\text{макс}}$). Таким образом, $\varphi - \varphi_{\text{макс}}$ должна быть достаточно большой, и концентрация c не может быть слишком малой (средние разбавления), чтобы ζ по сравнению с $\varphi - \varphi_{\text{макс}}$ не было слишком большим.

из которых видно, что перенапряжение не зависит от концентрации кислоты, т. е. от величины рН. Для чистых разбавленных оснований из уравнений (4. 1376) и (4. 1385) в соответствии с (4. 1406) в случае б, когда донором протонов является H_2O , получается:

$$\varepsilon = - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i| + \frac{RT}{F} \cdot \ln [OH^-] + \text{const} \quad (4. 142a)$$

$$\eta = - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i| + \frac{2RT}{F} \ln [OH^-] + \text{const} \quad (4. 142b)$$

Левина и Заринский¹⁷⁶, Иофа и Фрумкин^{179, 182, 185}, а также Бокрис и Парсонс²⁵⁷ смогли подтвердить независимость перенапряжения от рН, согласно уравнению (4. 1416), для ртути в 0,001—1,0 н. растворе HCl, как это показано на рис. 223. Иссле-

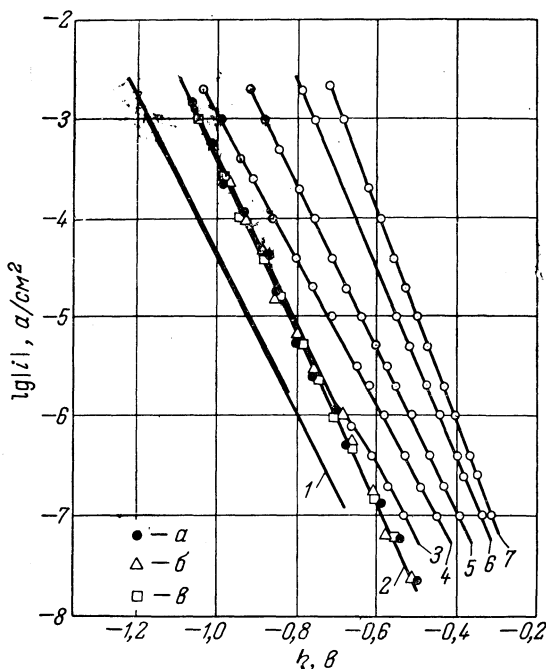


Рис. 223. Зависимость перенапряжения от плотности катодного тока на Pb(I) в 0,1; 1,0 и 8,0 н. растворах H_2SO_4 (по Кабанову и Иофа¹⁷⁸) и на Hg (2—7) в различных растворах HCl (по Левиной и Заринскому¹⁷⁶ и Иофа¹⁷⁹):

2 — [HCl] = 0,1 н. (а), 0,01 (б), 0,001 (в); 3 — 1,0; 4 — 3; 5 — 5; 6 — 10; 7 — 12,5

дования Герасименко и Слендика²⁴⁹ приводят к такому же выводу. Для больших концентраций HCl при пренебрежимо малом ζ -потенциале перенапряжение η уменьшается в соответствии с уравнением (4. 138б). Представленные на рис. 223 результаты измерений Иофа и Фрумкина^{179, 182, 185} подтверждают этот вывод. Кабанов и Иофа¹⁷⁸ смогли даже установить независимость перенапряжения на свинце от концентрации кислоты в области концентраций H₂SO₄ от 0,1 до 8 н. (рис. 223). На никеле перенапряжение не зависит от концентрации только в области от 0,0003 до 0,003 н. HCl, согласно Луквцеву, Левиной, Фрумкину и Леграну^{147, 180, 181}, и уменьшается примерно на 58 мв при десятикратном увеличении концентрации по уравнению (4. 138а) с $\zeta \approx 0$. Перенапряжение на серебре, по Бокрису и Конвею²⁰², постоянно в области концентраций HCl от 0,001 до 0,01 н., но затем с ростом концентрации уменьшается и, наконец, увеличивается при концентрациях выше 1 н. HCl. Концентрация, до которой наблюдается независимость η , определяется областью применимости уравнения (4. 140а) к различным металлам.

Бокрису и Уотсону²⁵¹ удалось подтвердить справедливость уравнения (4. 142б) путем снятия поляризационных кривых на ртути в KOH, NaOH и LiOH. Зависимость η (i) показана на рис. 224. При больших плотностях тока возникают осложнения, связанные с выделением щелочных металлов и образованием амальгам. Поэтому Капцан и Иофа^{188, 189, 252} исследовали скорость растворения амальгам щелочных металлов в отсутствие тока при различных концентрациях, которое сопровождается выделением эквивалентного количества водорода. При этом они наблюдали за устанавливающимся смешанным потенциалом. Из данных этих измерений в растворе KOH в отсутствие постороннего электролита вытекает соотношение

$$\eta = -1,507 + 0,105 \cdot \lg [\text{OH}^-] - 0,118 \cdot \lg |i| \quad (4. 143)$$

которое подтверждает уравнение (4. 142б).

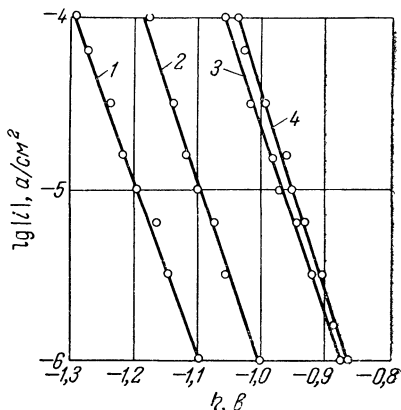


Рис. 224. Зависимость перенапряжения на Hg от плотности катодного тока для различных концентраций KOH (по Бокрису и Уотсону²⁵¹):

- 1 — [KOH] = 0,002 н.; 2 — 0,02;
3 — 0,1, 4 — 0,2.

Для никеля в чистом NaOH Луковцев, Левина и Фрумкин¹⁴⁷ нашли, однако, изменение перенапряжения, равное $2,303 RT/F$ на единицу pH. Согласно уравнению (4. 138б), это должно было бы соответствовать приблизительно постоянному и, по-видимому, малому значению ζ -потенциала, как это наблюдалось в кислом растворе. Такое объяснение подтверждается также едва заметным влиянием добавок постороннего электролита (§ 143).

§ 143. Зависимость перенапряжения от добавок посторонних ионов в отсутствие адсорбции

При добавлении посторонних электролитов вследствие изменения ζ -потенциала, согласно уравнениям (4. 137) и (4. 138), должен наблюдаться сдвиг поляризационных кривых и при постоянном pH. Левина и Заринский¹⁷⁵ в соответствии с этим

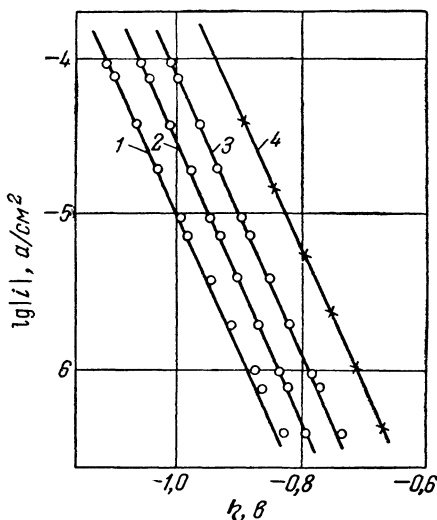


Рис. 225. Зависимость хода кривой плотность тока — перенапряжение выделения водорода на Hg в 0,001 н. растворе HCl от добавок KCl [по Багоцкому²⁵⁰ (1, 2, 3) и Левиной и Заринскому¹⁷⁵ (4)]:

1 — [KCl] = 1,0 М; 2 — 0,1 М; 3 — 0,01 М; 4 — 0,001 М.

нашли для ртути в 0,001—0,1 н. растворах HCl сдвиг тафелевских прямых к большим перенапряжениям при добавке $LaCl_3$ ($10^{-6} \div 10^{-3}$ М). Такой же эффект, согласно уравнениям (4. 138а) и (4. 140), нашли Багоцкий²⁵⁰ и Фрумкин¹⁸⁶ при добавке раствора KCl к 0,001 н. HCl, как это видно из рис. 225. С ростом общей концентрации с отрицательный в данном случае ζ -потенциал* уменьшается, и благодаря этому перенапряжение η увеличивается на 58 мв при десятикратном увеличении концентрации. В области pH от 1 до 7 Багоцкий и Яблокова¹⁸⁷ установили для ртути в буферном растворе K_3PO_4 —HCl подобное же влияние концентрации K_3PO_4 (0,01 М и 0,1 М). Эта зависимость показана на рис. 226. Герасименко и Слендик²⁴⁹ на ртутном капельном электроде также установили

* Потенциал максимума электрокапиллярной кривой ε_{\max} для ртути в 1 н. растворе KCl лежит при $-0,275$ в (по Иофа, Кабанову, Кучинскому и Чистякову^{177, 258}).

повышение перенапряжения водорода при добавке различных неорганических солей, причем наибольший эффект вызывали многозарядные катионы — такие, как La^{3+} или Th^{4+} .

Луковцев, Левина и Фрумкин¹⁴⁷ установили, что перенапряжение водорода на никеле в растворах HCl и NaOH также увеличивается при добавке LaCl_3 или NaCl . Бокрис и Конвей²⁰² точно так же наблюдали рост η на серебре в растворе HCl при добавке KCl и BaCl_2 .

Необходимо отметить наблюдение Луковцева, Левиной и Фрумкина¹⁴⁷, которые показали, что на никеле в 0,0012 н. растворе HCl добавка 10^{-3} M LaCl_3 вызывает обычное увеличение η при $i \geq 4 \cdot 10^{-5} \text{ а.см}^{-2}$ или $|\eta| = 0,23 \text{ в}$ ($\epsilon_h \approx -0,41 \text{ в}$), в то время как ниже этого значения (при более положительных потенциалах) наблюдается уменьшение η . Луковцев, Левина и Фрумкин¹⁴⁷ объяснили это явление тем, что ζ -потенциал в этой точке меняет свой знак, так что потенциал $\epsilon_h = -0,41 \text{ в}$ является совсем другим неизвестным потенциалом Липпмана $\epsilon_L = \epsilon_{\text{макс}}$. Это позволяет также объяснить найденное этими авторами незначительное влияние концентрации посторонних ионов на никеле.

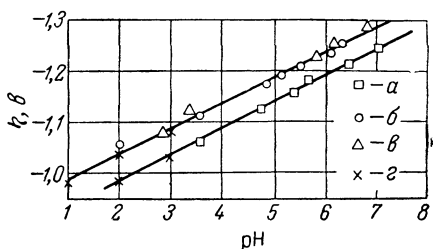


Рис. 226. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Hg при $i = 10^{-4} \text{ а.см}^{-2}$ от pH в различных растворах (по Багоцкому и Яблоковой¹⁸⁷):

а — 0,01 M $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$, б — 0,1 M $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$, в — 0,3 M $\text{KCl} + 0,01 \text{ M}$ $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$, г — $\text{KCl} + \text{HCl}$

§ 144. Явления адсорбции и отравления

а) Адсорбция ионов

Очень многие адсорбирующиеся на поверхности электрода вещества оказывают существенное влияние на перенапряжение. Часто адсорбция ионов или дипольных молекул приводит к изменению строения двойного слоя (см. § 42) и, следовательно, к изменению величины ζ -потенциала, влияние которого на η отражено в уравнениях (4.137) и (4.138). Адсорбция может также изменять энергию связи адсорбированных атомов водорода и число активных центров на поверхности и таким образом влиять на перенапряжение. Эти только что названные эффекты еще мало объяснены, их называют явлениями отравления без более подробного разграничения. Обобщающий обзор по этому вопросу дал Фрумкин^{259, 260}.

Влияние адсорбции ионов на перенапряжение, которое может быть сведено к изменению ζ -потенциала, было исследовано на ртути Иофа, Кабановым, Кучинским и Чистяковым^{177, 258} и Андреевой²⁶¹, а на свинце Ванюковой и Кабановым²⁶² и показано на рис. 227 и 228. Адсорбция анионов Cl^- , Br^- и I^- , о наличии которой можно сделать вывод из отклонения электрокапиллярных кривых 2, 3 и 4 от кривой 1 на рис. 227, приводит к увеличению отрицательного ζ -потенциала и вместе с тем, согласно уравнению (4. 138а), к уменьшению перенапряжения в кислом растворе. Это подтверждается тем, что начало отклонения соответствующих электрокапиллярных кривых и кривых перенапряжения от кривых 1 и 1' (рис. 227) происходит примерно при одном и том же потенциале — потенциале десорбции. Наоборот, адсорбция катиона $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ приводит к уменьшению отрицательного ζ -потенциала и тем самым к увеличению перенапряжения по сравнению с чистой 1 н. HCl , как это видно на примере кривой 4 рис. 228. И здесь также можно установить совпадение между потенциалом десорбции (из экстраполированной электрокапиллярной

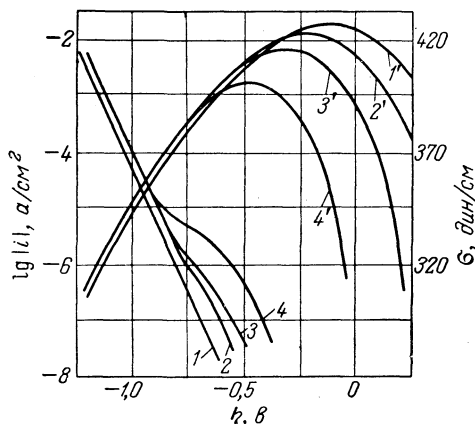


Рис. 227. Поляризационные кривые (1—4) i (η) и соответствующие электрокапиллярные кривые (1'—4') σ (η), снятые на Hg при 20° С (по Иофа, Кабанову, Кучинскому и Чистякову¹⁷⁷):

1, 1' — 0,1 н. H_2SO_4 + 1 н. Na_2SO_4 ; 2, 2' — 0,1 н. HCl + 1 н. KCl ; 3, 3' — 0,1 н. HCl + 1 н. KBr ; 4, 4' — 0,1 н. HCl + 1 н. KI .

кривой 4' рис. 228) и потенциалом начала отклонения $\Delta\eta$ на соответствующей кривой перенапряжения 4. По данным независимых измерений электрокапиллярных кривых²⁶³⁻²⁶⁵ для уменьшающихся концентраций $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ нужно ожидать сдвига потенциала десорбции к более положительным значениям. Этот сдвиг потенциала десорбции отвечает ходу кривых 2—6 рис. 228 по данным Андреевой²⁶¹. Для $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}]^+$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]^+$ и соответствующих солей ди-, три- и тетразамещенных пропил- и амиламмониевых оснований Андреевой²⁶¹ удалось наблюдать такое же поведение. Ванюкова и Кабанов установили подобное же влияние органических анионов и катионов на перенапряжение на свинце в 1 н. H_2SO_4 .

В щелочном растворе, для которого действительно уравнение (4. 138б), снижение отрицательного ζ -потенциала означает умень-

шение перенапряжения. Такое явление, противоположное наблюдающимся в кислом растворе, было обнаружено Иофа и Капцан¹⁸⁸ на ртути в разбавленном растворе КОН при добавке сульфата тетрабутиламмония. Тем самым, наилучшим образом экспериментально было подтверждено предсказанное сначала

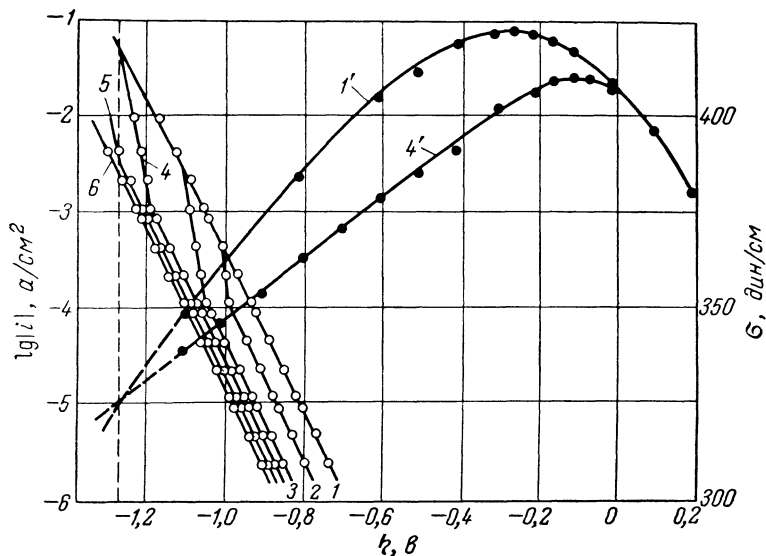


Рис. 228. Зависимость хода поляризационных кривых (1—6) $i(\eta)$ и соответствующих электрокапиллярных кривых (1', 4') $\sigma(\eta)$, снятых на Hg при 22° С в 1 н. растворе HCl, от концентрации $[(C_4H_9)_4N]^+$ (по Андреевой²⁶¹): 1, 1' — $c_K = 0$, 2 — $1 \cdot 10^{-5}$, 3 — $1 \cdot 10^{-4}$, 4, 4' — $5 \cdot 10^{-4}$, 5 — $1 \cdot 10^{-3}$, 6 — $5 \cdot 10^{-3}$ и $5,5 \cdot 10^{-2}$ М

теоретически Фрумкин¹³⁵ влияние ζ -потенциала на скорость электродных реакций на водородном электроде. Такое влияние вероятно также для многих других веществ, но еще недостаточно подробно изучено экспериментально и теоретически, чтобы можно было дать соответствующие примеры.

б) Адсорбция нейтральных молекул

Адсорбция электронейтральных веществ также приводит к изменению перенапряжения водорода, по большей части в сторону увеличения $|\eta|$. Такое влияние адсорбирующихся веществ на η называют ингибированием, а сами вещества — ингибиторами. Однако с этим названием не связан никакой определенный механизм.

Из неорганических веществ, действующих как яды для электрода, по данным Фольмера и Викка¹⁷², Кубозева и Некрасова²⁶⁶,

Нарай-Сабо²⁶⁷, Долина, Эршлера и Фрумкина¹⁵³, Хиклинга¹⁹³ и Бокриса и Конвея²⁶⁸, нужно выделить прежде всего As_2O_3 и $HgCl_2$. Из рис. 229 видно, что As_2O_3 сильно снижает величину плотности тока обмена* при неизменном значении коэффициента

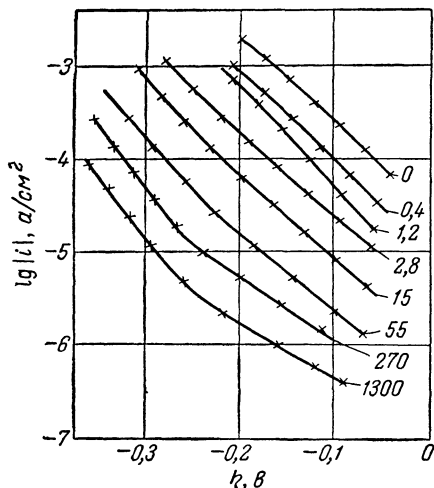


Рис. 229. Зависимость хода поляризационных кривых, снятых на Pt в 2 н. растворе H_2SO_4 , от добавок As_2O_3 (числа на кривых в $г \cdot 10^{-6}$). Электроды: 1 $см^2$ Pt (гладкая) и 4 $см^2$ Pt (платинированная, вспомогательный электрод) (по Фольмеру и Викку¹⁷²).

электролиза для обеспечения чистоты электролита. Позднее Ванюковой и Кабановым²⁶², Бокрисом и Конвеем^{200, 269-272}, Фишером, Эльзе и Хайлингом^{213, 273-275} и Хилсоном²⁷⁶ было исследовано действие большого числа нейтральных органических веществ*** на платину, золото, ртуть, железо, никель, свинец и воль-

* Изломы на рис. 229, вероятно, можно объяснить начинающимся при этом потенциале заметным восстановлением As_2O_3 .

** Это количество отвечает при объеме в 50 $см^3$ и поверхности в 0,4 $см^2$ степени заполнения поверхности от 0,1 до 1%.

*** Из сильных ингибиторов нужно назвать следующие: анилин, *o*-толуидин, хинолин, акридин, пиридин, нафтамин, бутиловый спирт, хинин, цинхонин, наркотин, морфин^{213, 273-275}, β -нафтохинон, антралиловую кислоту, 8-оксихинолин, β -нафталинсульфокислоту, викторию голубую, кристаллический фиолетовый, трипафлавин, тиомочевину^{213, 273}, гексиловый спирт и толуолсульфокислоту.

перехода α в тафелевском соотношении. Согласно Бокрису и Конвею²⁶⁸, многие другие неорганические вещества, такие, как CO, CS_2 , KCN, H_2S , также увеличивают η . Необходимо отметить большую чувствительность уже к следам подобных веществ, как это видно из рис. 230 (по Бокрису и Конвею²⁶⁸). Действие CO на никель в растворе HCl начинается уже при концентрации CO, равной 10^{-10} M**.

Очень большое число различного рода органических веществ действует как ингибиторы при катодном выделении водорода. Левина и Заринский¹⁷⁶ обнаружили сильное влияние на перенапряжение водорода крановой смазки и лимонного масла, после чего была введена методика с использованием несмазанных кранов с ртутным уплотнением и пред-

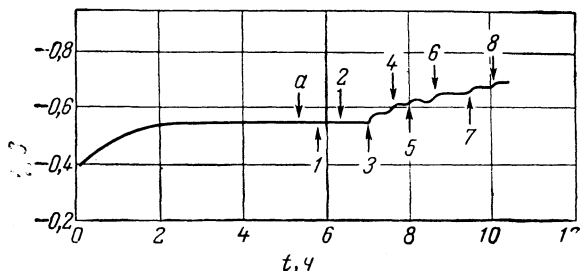


Рис. 230. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Ni (электрод $0,4 \text{ см}^2$) в $0,1 \text{ н.}$ растворе HCl (объем раствора 50 см^3) при плотности тока $i = 0,1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ от добавок CO (по Бокрису и Конвею²⁶⁸):

a — добавка чистой HCl (контрольная); 1 — $[\text{CO}] = 10^{-15} \text{ М}$; 2 — 10^{-13} ; 3 — 10^{-10} ; 4 — 10^{-7} ; 5 — 10^{-5} ; 6 — 10^{-4} ; 7 — $2 \cdot 10^{-4}$; 8 — $4 \cdot 10^{-4}$. (Стрелки — моменты добавки CO до определенной концентрации.)

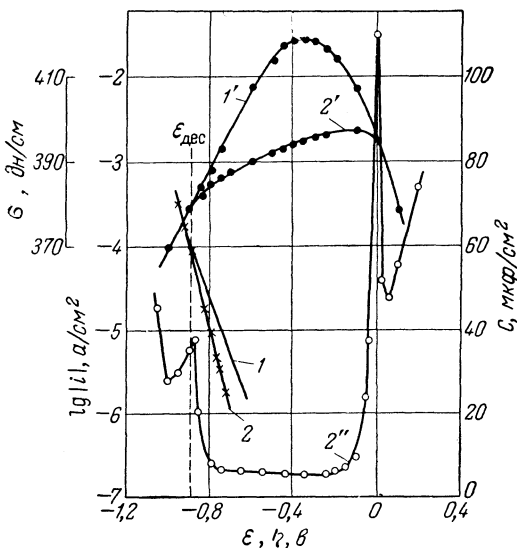


Рис. 231. Зависимость плотности тока (*I*, *2*), поверхностного натяжения (*I'*, *2'*) и емкости двойного слоя (*2''*) от потенциала электрода (равного перенапряжению), пересчитанного на потенциал обратного водородного электрода ϵ_0 в том же растворе, на Hg при добавлении гексилового спирта (по Николаевой, Фрумкин и Иофа²⁷⁷):

1, *1'* — 2 н. HCl ; *2*, *2'*, *2''* — $2 \text{ н. HCl} + 0,01 \text{ М } n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

фрам. При этом, как и для неорганических веществ, в большинстве случаев наблюдался параллельный сдвиг тафелевских прямых.

Николаева, Фрумкин и Иофа²⁷⁷ установили связь между адсорбцией и ростом перенапряжения и для нейтральных органических веществ, таких, как цетиловый спирт, миристиновая

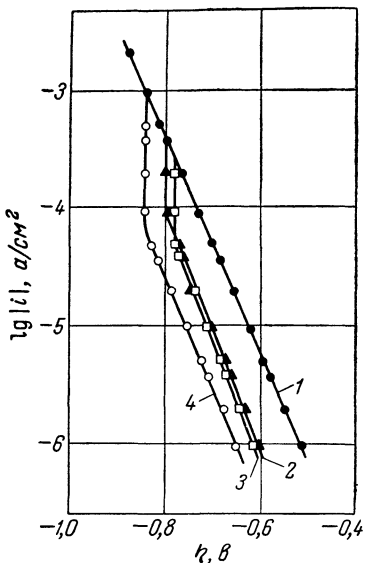


Рис. 232. Зависимость хода поляризационных кривых, снятых на Hg в 6 н. HCl, от добавок органических веществ (по Николаевой, Фрумкину и Иофа²⁷⁷):

1 — 6 н. HCl; 2 — 6 н. HCl + миристиновая кислота; 3 — 6 н. HCl + пальмитиновая кислота; 4 — 6 н. HCl + цетиловый спирт.

приводить к образованию изменит ζ -потенциал и, следовательно, перенапряжение. Однако может быть и так, что на местах поверхности, занятых адсорбированными молекулами, электродная реакция будет полностью заторможена, т. е. уменьшится действующая поверхность. Но и увеличение расстояния реагирующего вещества от поверхности вследствие внедрения адсорбированных молекул привело бы к изменению перенапряжения. Ясности в этих вопросах еще нет.

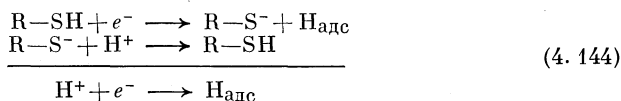
и пальмитиновая кислоты и гексиловый спирт. Влияние гексилового спирта на перенапряжение исчезает (см. рис. 231), когда достигается значение потенциала, при котором (и более отрицательных значениях) гексиловый спирт, по данным электрокапиллярных кривых σ (ϵ) и кривых дифференциальной емкости двойного слоя C (ϵ), более не адсорбируется. По Фрумкину^{264, 265} и Батлеру²⁷⁸, органические молекулы адсорбируются только в известной области потенциалов вблизи потенциала максимума электрокапиллярной кривой $\epsilon_{\text{макс}}$ и десорбируются, если напряженность поля в двойном слое становится слишком большой. Кривые 1 и 2 (рис. 231) вследствие этого сливаются при потенциале десорбции $\epsilon_{\text{дес}}$. Подобным же образом — адсорбцией и десорбцией органических веществ — объясняется вид поляризационных кривых (рис. 232), полученных Николаевой, Фрумкиным и Иофа²⁷⁷ и Андреевой²⁶¹.

Влияние адсорбированных нейтральных молекул на перенапряжение можно объяснить по-разному. Ориентированная адсорбция будет дипольного двойного слоя, который

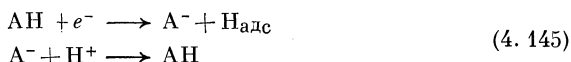
в) Каталитическое действие посторонних веществ

Некоторые вещества по причинам, которые будут ясны из дальнейшего, вызывают понижение водородного перенапряжения. Герасименко и Слендик²⁷⁹ нашли, что растворенные в электролитах платиновые металлы даже в ничтожных концентрациях вызывают существенное снижение перенапряжения на ртути. Этим объясняется появление каталитических волн в полярографии. Бокрис и Конвей²⁶⁸ и Нарай-Сабо²⁶⁷ указали также в числе веществ, действующих подобным образом, $PtCl_4$. Полагают, что платина или другие платиновые металлы, на которых перенапряжение водорода в соответствии с опытными данными существенно ниже, высаживаются на поверхности электрода. Этот эффект, следовательно, относится не к собственно перенапряжению на данном металле, так как поверхность металла химически изменена.

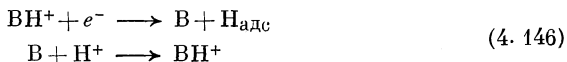
Различные, в большинстве случаев, органические вещества способны, кроме того, ускорять выделение водорода, являясь *переносчиками протонов*. Этим объясняется появление найденных Гейровским^{280, 281} и подробно изученных Брдичкой²⁸²⁻²⁸⁷ и Юркой²⁸⁸ каталитических волн в присутствии протеинов. Подобные каталитические волны водорода означают снижение перенапряжения водорода на ртути. Действие этих веществ можно объяснить, по Брдичке^{286, 287}, следующими реакциями с участием сульфидной группы $-SH$:



По Герасименко и Слендику²⁸⁹, Пеху²⁹⁰, Раймерсу²⁹¹ и Фасбендеру²⁹², группы $-NH$, $-CH$ и $-OH$ в органических молекулах* также реагируют как переносчики протонов, вызывая понижение перенапряжения водорода на ртути по схемам:



или



Фрумкин и Андреева²⁹³ подробно исследовали каталитическое действие дифениламина, которое обусловлено протеканием реакций схемы (4.146).

* Производные хинолина²⁸⁹, алкалоиды^{290, 291}.

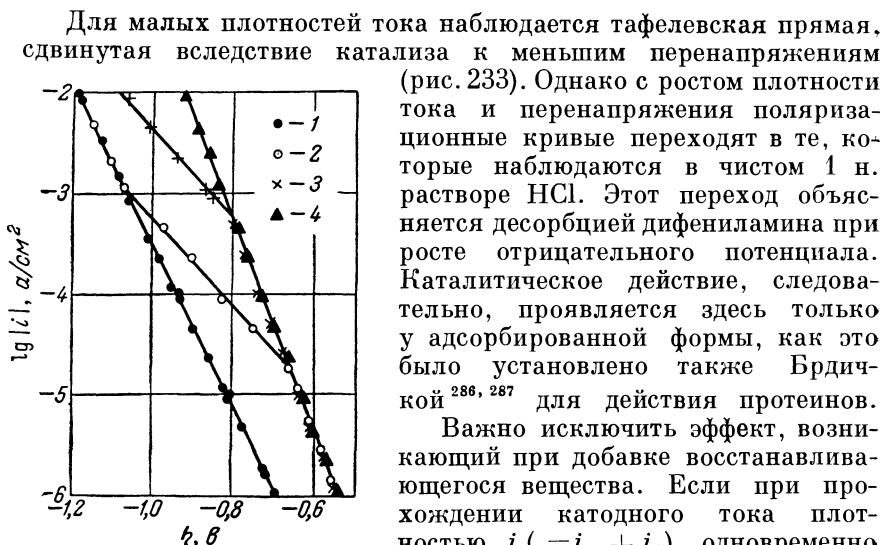


Рис. 233. Каталитическое действие дифениламина при выделении водорода на Hg в 1 н. растворе HCl (по Фрумкину и Андреевой²⁹³):

1 — нет дифениламина; 2 — $1,34 \cdot 10^{-5}$ М дифениламин; 3 — $4,3 \cdot 10^{-4}$ М; 4 — $1,34 \cdot 10^{-3}$ М.

§ 145. Зависимость перенапряжения от давления водорода

а) Перенапряжение выделения

Обычно перенапряжение водорода измерялось только при давлении, равном 1 атм. Из небольшого числа наблюдений в области давлений от 0,015 до 19 атм следует, что потенциал ε водородного электрода, через который течет ток, не зависит от давления водорода. Перенапряжение водорода $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$, напротив, зависит от давления, так как от давления зависит равновесный потенциал ε_0 :

$$\eta = \eta_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln p_{\text{H}_2} \quad (4.147)$$

$$\varepsilon = \text{const}$$

Бирхер и Харкинс^{294*} установили эти соотношения для никеля, свинца и ртути при давлении водорода от 11 до 760 мм рт. ст., Кнобель²⁹⁷ — для платинированной платины, свинца, меди и никеля при давлении водорода от 22 до 760 мм рт. ст. и больших плотностях тока в кислом растворе, а Шмидт и Штолль^{21,8} в дополнение к этому — в щелочном растворе для меди, никеля,

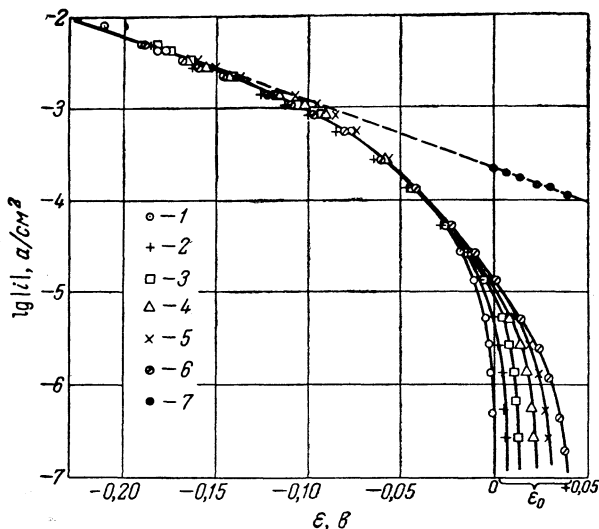


Рис. 234. Катодные поляризационные кривые, снятые на Pt в 1 н. растворе H_2SO_4 при $20^\circ C$ и различных давлениях H_2 (по Феттеру и Отто¹⁵⁴):

1 — $p_{H_2} = 740$ мм рт. ст.; 2 — 458; 3 — 271; 4 — 128; 5 — 70; 6 — 35. Точки — экспериментальные значения. Кривые рассчитаны [по ур. (4.123)] при $\alpha_\Gamma = 0,56$; i_0 , i_p и θ_0 взяты из данных рис. 235; штриховая прямая — удвоенная величина катодной составляющей тока реакции Гейровского при $\theta = 1$ со значениями i_0^* (точки 7).

свинца и серебра и той же области давлений. Кассель, Крумбайн и Фойгт^{171, 299} подтвердили независимость перенапряжения от давления в области до 10 атм для платины, никеля и серебра, а Бокрис и Парсонс²⁵⁷ не нашли изменения потенциала ртутного электрода при катодной поляризации, замещая водород азотом при 1 атм.

На рис. 234 представлены результаты измерений Феттера и Отто¹⁵⁴ на гладкой платине в 1 н. растворе H_2SO_4 при давлении водорода от 35 до 740 мм рт. ст., из которых и для более

* Более поздняя работа Харкинса и Адамса²⁹⁵ противоречит работе²⁹⁴. Результаты Гудвина и Вильсона²⁹⁶ получены по «методу пузырьков» при непостоянной плотности тока, и их поэтому трудно использовать.

высоких плотностей тока видна независимость потенциала поляризуемого электрода от давления водорода. При приближении к равновесному потенциалу ϵ_0 кривые рис. 234 расходятся веером, как и следовало ожидать, так как здесь уже становится заметной обратная реакция. Кривые на рис. 234 вычислены по уравнению (4. 123), которое

отвечает механизму Фольмера — Гейровского с замедленной стадией адсорбции — десорбции H_2 при $i_{0,\Phi} = \infty$ (реакция Фольмера быстрая, т. е. эта стадия равновесна). Для всех кривых было взято значение коэффициента перехода для замедленной реакции Гейровского $\alpha_\Gamma = 0,56$. Использованные для вычислений значения плотности тока обмена i_0 , эквивалентной плотности тока обмена i_p адсорбции при адсорбционном равновесии (плотность тока реакции) и равновесной степени заполнения θ_0 , зависящие от давления H_2 , взяты из данных рис. 235.

Из уравнения (4. 125) кажущаяся плотность тока обмена равна

$$i_0^* = \frac{2i_{0,\Gamma}}{\theta_0} = a_0 p_{H_2}^{(1-\alpha)/2} \quad (4. 148)$$

а из (4. 124) при подстановке (4. 121) для предельной плотности тока реакции

$$i_p^* = \frac{i_p}{1-\theta_0} = a_p p_{H_2} \quad (4. 149)$$

Равновесная степень заполнения θ_0 при справедливости адсорбционной изотермы Лангмюра должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\theta_0}{1-\theta_0} = K \sqrt{p_{H_2}} \quad (4. 150)$$

Используя эти три соотношения, которым отвечают прямые рис. 235, экспериментальные значения перенапряжения могут быть вычислены из уравнения (4. 123) для названного механизма, что и отражает рис. 234.

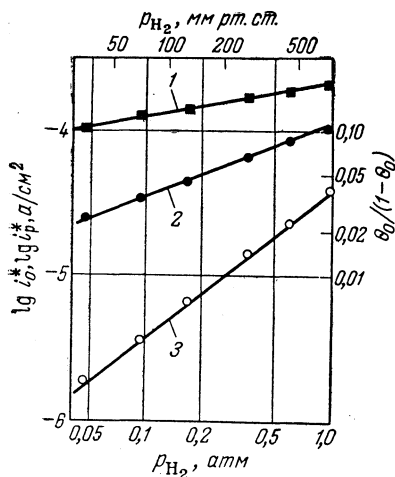


Рис. 235. Зависимость «кажущаяся» плотности тока обмена, предельной плотности тока реакции и равновесной степени заполнения от давления водорода (по Феттеру и Отто¹⁵⁴):

$$1 - i_0^*, \quad \frac{1-\alpha}{2} = 0,22; \quad 2 - \frac{\theta_0}{1-\theta_0},$$

$$\frac{1-\alpha}{2} = 0,5; \quad 3 - i_p^*, \quad \frac{1-\alpha}{2} = 1,0.$$

б) Перенапряжение ионизации

Зависимость анодного перенапряжения ионизации водорода от давления исследована Феттером и Отто¹⁵⁴. Полученная предельная плотность тока анодной реакции i_p^* (см. § 141) * на платине в 1 н. растворе H_2SO_4 не зависит от размешивания электролита и пропорциональна давлению H_2 , как показано на рис. 235 и 236. Общий ход кривых плотность тока — потенциал (рис. 236) хорошо описывается уравнением (4. 123), если использовать приведенные на рис. 235 зависимости плотности тока обмена i_0 , скорости адсорбции i_p и равновесной степени заполнения θ_0 от давления. Кривые, приведенные на рис. 236, отвечают измерениям в анодной области и соответствуют катодным кривым на рис. 234.

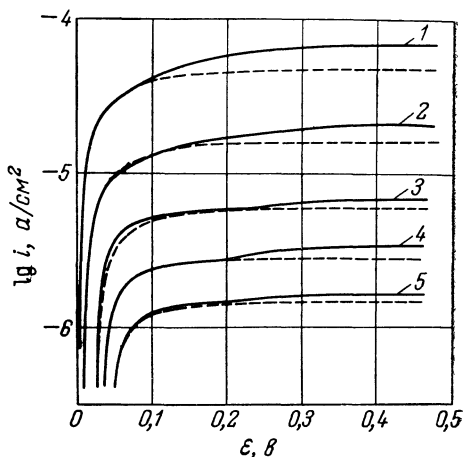


Рис. 236. Зависимость хода анодных поляризационных кривых, снятых на Pt в 1 н. растворе H_2SO_4 при $20^\circ C$, от давления H_2 (по Феттеру и Отто¹⁵⁴):

1 — $p_{H_2} = 740$ мм рт. ст.; 2 — 458; 3 — 128; 4 — 70; 5 — 35. Сплошные кривые — экспериментальные, штриховые — вычисленные [по ур. (4. 123)] при $\alpha_{\Gamma} = 0,56$ и i_0, i_p и θ_0 из рис. 235.

§ 146. Влияние природы металла электрода

Природа металла электрода оказывает большое влияние на перенапряжение водорода. Уже в 1924 г. Бонгеффер³⁰⁰ установил тесную связь между водородным перенапряжением и каталитической активностью металлов, а именно: перенапряжение будет тем меньше, чем больше каталитическая активность поверхности электрода в отношении реакций в газовой фазе. Бонгеффер связывал это с различием в прочности адсорбции атомов водорода на поверхности. Гориути и Поланьи³⁰¹ теоретически обсудили соотношение между энергией адсорбции атомов водорода и энергией активации реакции Фольмера и, тем самым, водородным перенапряжением. Они пришли к выводу, что увеличение энергии адсорбции должно приводить к снижению энергии активации

* Замедленной стадией здесь является адсорбция H_2 на платине.

катодного процесса и, таким образом, к уменьшению перенапряжения выделения водорода*.

Хотя энергетические соотношения на поверхности электрода весьма сложны, все же, согласно Герिशеру³⁰², увеличение энергии связи адсорбированных атомов водорода благоприятствует переходу $H^+ \cdot aq + e^- \rightarrow H_{адс}$, т. е. ускорению реакции Фольмера. Для соединения же $H^+ \cdot aq$ и $H_{адс}$ в реакции Гейровского $H^+ \cdot aq + H_{адс} \rightarrow H_2$ по Герिशеру³⁰² должно иметь место проти-

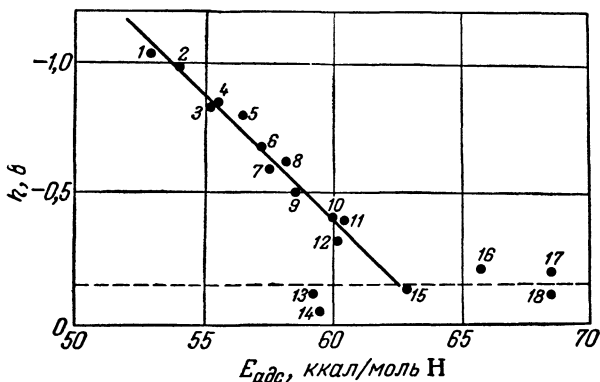


Рис. 237. Зависимость перенапряжения выделения водорода на различных металлах при $i = -1,0 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ и 25°C в 1 н. растворе HCl от энергии адсорбции атомов H (по Рючи и Делахей³⁰³):

1 — Hg; 2 — Cd; 3 — Te; 4 — Pb, 5 — In, 6 — Ga; 7 — Ag, 8 — Be; 9 — Cu; 10 — Cr; 11 — Fe; 12 — Ni; 13 — Au, 14 — Pd, 15 — Pt, 16 — Mo; 17 — Ta; 18 — W.

воположное положение. Здесь увеличение энергии связи атомов водорода должно было бы повышать энергию активации катодного выделения водорода и, следовательно, повышать перенапряжение.

Для большого числа металлов Рючи и Делахей³⁰³ смогли установить линейное уменьшение перенапряжения с ростом энергии адсорбции (рис. 237). Правда, для некоторых металлов с малым перенапряжением это соотношение не выполняется**. Наи-

* Кобозев Н. И. и Некрасов Н. И. [Z. Elektrochem., 36, 529 (1930)] значительно раньше Гориути и Поланьи рассмотрели этот вопрос. (Прим. перев.)

** Данные по перенапряжениям на рис. 237 взяты у Бокриса и Парсонса¹⁹⁸ для серебра, золота, молибдена, палладия, платины, тантала, таллия, вольфрама; у Бокриса¹⁹⁶ для бериллия, меди, индия, молибдена, никеля, свинца, таллия; у Хиклинга и Солта¹⁹⁰ для кадмия, хрома, железа, ртути, никеля; у Бокриса и Игнатович¹⁹⁷ для меди; у Боудена³⁰⁴ для галлия; у Кабанова и Йофа¹⁷⁸ для ртути и у Бокриса и Аззама¹⁴⁸ для палладия.

большая неопределенность, по Темкину и Фрумкину^{305, 306}, может заключаться в значениях энергии адсорбции, приведенных на рис. 237, которые были вычислены по Илею³⁰⁷ с помощью уравнения Полинга³⁰⁸

$$D(M-H) = \frac{1}{2} [D(M-M) + D(H-H)] + 23,06 (X_M - X_H)^2 \quad (4.151)$$

из энергий связи $D(M-M)$ и $D(H-H)$ и электроотрицательностей X_M и X_H .

Линейное соотношение между работой выхода электрона из металла и перенапряжением, предложенное Бокрисом и Аззамом^{200, 226, 309-311}, не может быть подтверждено экспериментальными данными*. Рючи и Делахей³¹² показали теоретически, что должна быть известная зависимость между энергией адсорбции и работой выхода электрона. Фишер²⁷⁵ предложил еще одно соотношение — между свободной энергией поверхности металла и перенапряжением, согласно которому большей поверхностной энергии отвечает меньшее перенапряжение.

О механизме реакции на различных металлах пока мало известно. С помощью потенциостатических измерений Герисер и Мель¹⁵⁹ смогли установить, что на ртути и серебре замедленной является реакция Фольмера, а на меди — реакция Гейровского. На платине, согласно проведенному Феттером и Отто¹⁵⁴ анализу общего хода поляризационных кривых, имеет место замедленное протекание реакции Гейровского при осуществлении механизма Фольмера—Гейровского.

§ 147. Поверхностная концентрация адсорбированного атомарного водорода

а) Теоретическая зависимость степени заполнения

Поверхностная концентрация может быть измерена в $\text{мол} \cdot \text{см}^{-2}$ или в виде *степени заполнения* θ , которая отвечает доле моноатомного покрытия. При равновесном потенциале между растворенным в электролите молекулярным водородом и адсорбированным атомарным водородом устанавливается адсорбционное равновесие, которое для однородной поверхности электрода должно описываться адсорбционной изотермой Лангмюра.

Если учесть реакцию диссоциации $H_2 \rightleftharpoons 2H_{\text{адс}}$, то для равновесной степени заполнения θ_0 на основе лангмюровской изотермы

* Опытные значения η , отложенные против работы выхода электрона, имеют почти статистическое распределение^{226, 309, 310}.

адсорбции получается выражение

$$\theta_0 = \frac{a \sqrt{p}}{1 + a \sqrt{p}} \quad (4. 152a)$$

где p — парциальное давление H_2 над раствором электролита.

С помощью преобразованной формулы

$$\frac{\theta_0}{1 - \theta_0} = K \sqrt{p} \quad (4. 152b)$$

Феттер и Отто¹⁵⁴ смогли объяснить зависимость анодных и катодных поляризационных кривых на платине от давления H_2 (см. рис. 235). Константы a и K сильно зависят от природы металла электрода. Зависимость плотности тока от потенциала при протекании реакций Фольмера и Гейровского в соответствии с уравнениями (4. 109a) и (4. 109б) при равновесном потенциале $|\eta = 0|$ также удовлетворяет условию применимости изотермы Лангмюра.

При протекании тока степень заполнения θ по-разному, в зависимости от принятого механизма, будет отклоняться от равновесной степени заполнения θ_0 . Для механизма Фольмера—Тафеля следует ожидать, как показали еще Тафель¹³² и Гаммет¹⁴², что

$$\theta = \theta_0 \sqrt{1 - \frac{i}{i_p}} \quad (4. 153)$$

где i_p — плотность тока обмена реакции при равновесном потенциале, связанная с предельной плотностью тока реакции i_p^* [см. ур. (4. 124)].

Для механизма Фольмера—Гейровского проще всего представить степень заполнения в зависимости от потенциала ϵ или перенапряжения η . По Герिशеру и Мелю¹⁵⁹, необходимо использовать плотность анодных и катодных составляющих внешнего тока реакции Фольмера и Гейровского — $i_{\eta, \Phi}^+$, $i_{\eta, \Phi}^-$, $i_{\eta, \Gamma}^+$ и $i_{\eta, \Gamma}^-$, которые должны относиться к свободной ($i_{\eta, \Phi}^-$, $i_{\eta, \Gamma}^+$) и полностью занятой H-атомами ($i_{\eta, \Phi}^+$, $i_{\eta, \Gamma}^-$) поверхности. Эти величины связаны с плотностями тока обмена $i_{0, \Phi}$ и $i_{0, \Gamma}$, перенапряжением η и равновесной степенью заполнения θ уравнениями (4. 112a—г). В стационарном состоянии ($d\theta/dt = 0$) плотность тока реакции Фольмера, согласно уравнению (4. 114Ф), равна плотности тока реакции Гейровского, согласно уравнению (4. 114Г). Таким образом, имеем

$$\theta i_{\eta, \Phi}^+ - (1 - \theta) \cdot |i_{\eta, \Phi}^-| = (1 - \theta) i_{\eta, \Gamma}^+ - \theta |i_{\eta, \Gamma}^-| \quad (4. 154)$$

откуда для степени заполнения получаем

$$\theta = \frac{i_{\eta, \Gamma}^+ + |i_{\eta, \Phi}^-|}{i_{\eta, \Gamma}^+ + |i_{\eta, \Gamma}^-| + i_{\eta, \Phi}^+ + |i_{\eta, \Phi}^-|} \quad (4.155)$$

Иногда удобнее использовать $1 - \theta$

$$1 - \theta = \frac{i_{\eta, \Phi}^+ + |i_{\eta, \Gamma}^-|}{i_{\eta, \Gamma}^+ + |i_{\eta, \Gamma}^-| + i_{\eta, \Phi}^+ + |i_{\eta, \Phi}^-|} \quad (4.156)$$

При больших анодных перенапряжениях * $i_{\eta, \Phi}^+, i_{\eta, \Gamma}^+ \gg |i_{\eta, \Phi}^-|, |i_{\eta, \Gamma}^-|$, так что уравнение (4.155) упрощается

$$\theta = \frac{i_{\eta, \Gamma}^+}{i_{\eta, \Gamma}^+ + i_{\eta, \Phi}^+} \quad (4.157)$$

Для больших катодных перенапряжений ** при $|i_{\eta, \Gamma}^-|, |i_{\eta, \Phi}^-| \gg i_{\eta, \Gamma}^+, i_{\eta, \Phi}^+$ уравнение (4.155) переходит в соотношение, данное Герिशером и Мелем¹⁵⁹

$$\theta = \frac{i_{\eta, \Phi}^-}{i_{\eta, \Gamma}^- + i_{\eta, \Phi}^-} \quad (4.158)$$

После подстановки уравнений (4.112а—г) в уравнения (4.157) и (4.158) оказывается, что при больших перенапряжениях и $\alpha_{\Phi} = \alpha_{\Gamma}$ степень заполнения не зависит от потенциала

$$\theta_a = \frac{1}{1 + \frac{\theta_0}{1 - \theta_0} \cdot \frac{i_{0, \Gamma}}{i_{0, \Phi}}} \quad \text{и} \quad \theta_k = \frac{1}{1 + \frac{\theta_0}{1 - \theta_0} \cdot \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}}} \quad (4.159)$$

Во всех других случаях θ зависит от потенциала (или перенапряжения). Этот вывод важен для объяснения результатов измерения импеданса потенциостатических и гальваностатических процессов при включении.

* Должно быть $\eta \gg \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{1 - |\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}|} \cdot \left(1 + \left| \ln \frac{i_{0, \Gamma}}{i_{0, \Phi}} \right| \right)$.

** Здесь должно быть $-\eta \gg \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{1 - |\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}|} \cdot \left(1 + \left| \ln \frac{i_{0, \Gamma}}{i_{0, \Phi}} \right| \right)$.

б) Определение степени заполнения по кривым заряжения

Степень заполнения поверхности θ , которая очень важна для объяснения процессов на водородном электроде, может быть определена из кривых заряжения $Q = it = f(\epsilon)$, из измерений импеданса и его частотной зависимости, из потенциостатических или гальваностатических измерений при включении или выключении цепи и из стационарных поляризационных кривых.

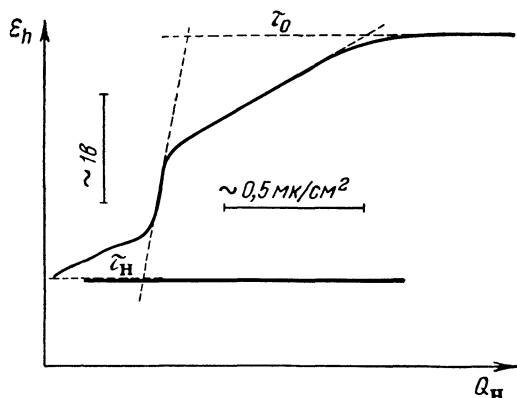


Рис. 238. Анодные кривые заряжения (или $Q = i_a t$), полученные на Pt (гладкая) в кислом растворе при $\eta_{ст} = 0$ и 1 ат.м. H_2 (по Брайтеру, Кнорру и Фельклю ²³⁶).

Вначале будет рассмотрен первый метод с использованием кривых заряжения. В этом методе находящийся на поверхности электрода атомарный водород окисляется до H^+ при пропускании анодного постоянного тока i_a , причем его количество можно определять из затраченного количества электричества Q_H , используя закон Фарадея. По полученным данным строят кривые заряжения, которые показывают зависимость потенциала ϵ_h от количества электричества Q (рис. 238). Это было установлено различными авторами, исследовавшими данный вопрос. Первые такие измерения были проведены Боуденом ³¹³ и Батлером и Армстронгом ³¹⁴ на гладкой платине. В последующих работах Батлером, Армстронгом и Пирсоном ^{315, 316}, Фрумкиным, Эршлером, Шлыгиным и Дебориным ³¹⁷⁻³¹⁹ и Хиклингом ^{320, 324} была исследована гладкая платина; Фрумкиным, Шлыгиным и Эршлером ^{152, 319, 321, 322} — платинированная платина; Дебориным и Эршлером ³²³ — золото; Фрумкиным, Аладжаловой и Федоровой ^{140, 325} — палладий и Брайтером, Кнорром и Фельклем ²³⁶ — платина, иридий, родий и золото. Все авторы дают одинаковое объяснение кривым заряжения. Первым пологим подъемом (рис. 238) отражается процесс окисления адсорбированного водорода до H^+ , следующим крутым участком — зарядка двойного слоя, последующим пологим участком — образование моноатом-

ного кислородного (окисного) слоя и последним практически горизонтальным участком — выделение кислорода.

Количество электричества Q_H , необходимое для окисления водорода, равно $Q_H = i\tau_H$ (рис. 238), причем по Брайтеру, Кнорру и Фёльклю ²³⁶ время τ_H должно определяться с учетом заряжения двойного слоя, как показано на рисунке *. При определении Q_H нужно иметь в виду, что эта величина может быть искажена вследствие доставки водорода, растворенного в электролите или металле. Это искажение при больших плотностях анодного тока i_a и отвечающих им малых временах τ_H становится пренебрежимо малым **. В соответствии с этим в исследованиях Батлера и Армстронга ³¹⁵ и Эршлера ³¹⁷ на гладкой платине отмечалось заметное уменьшение Q_H при повышении плотности тока, когда использовались токи порядка *мк*а. Напротив, Фрумкин и Шлыгин ³¹⁸ для платинированной платины не нашли подобной зависимости, поскольку находящиеся в платиновой губке слои металла или жидкости, по-видимому, больше критической толщины $\delta_H \sim \sim 10^{-5}$ см и обеднение металла и электролита водородом не могло существенно сказаться на Q_H .

Фрумкин и Шлыгин ^{152, 321}, Пирсон и Батлер ³¹⁶, Хиклинг ^{320, 324} и Брайтер, Кнорр и Фёлькль ²³⁶ показали, что в области плотностей тока от $i_a = 5 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ до $4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ Q_H не зависит от i_a . Величина рН (1 н. H_2SO_4 или 1 н. NaOH) также не оказывает существенного влияния на Q_H .

Величина Q_H в насыщенном водородом электролите при равновесном потенциале ($\eta = 0$) лежит в пределах от 150 до $420 \text{ мкк} \cdot \text{см}^{-2}$ для гладкой платины ^{236, 316-320} и составляет около $0,5 \text{ к} \cdot \text{см}^{-2}$ на платинированной платине ^{152, 319, 321}. Обе величины отвечают степени заполнения θ от 0,25 до 1,0, если для

* Впервые этот прием, предполагающий постоянство емкости двойного слоя в различных областях кривой заряжения, применил Эршлер ³¹⁷. (Прим. перев.)

** Добавочное количество электричества Q_d , которое расходуется за переходное время τ [см. ур. (2. 183)] при плотности анодного тока i_a , должно быть мало по сравнению с количеством электричества Q_H , расходуемым на окисление адсорбированного водорода. Следовательно, должно иметь место соотношение $Q_d = i\tau = (\pi/4) \cdot (D_H/i) F^2 c_H^2 \ll Q_H \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ к} \cdot \text{см}^{-2}$, где c_H — объемная концентрация H_2 в электролите или H в металле. При $D_H = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $c_{\text{H}_2} = 10^{-6} \text{ г-экв} \cdot \text{см}^{-2}$ или $D_H = 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $c_H = 10^{-5} \text{ М}$ $i\tau \approx 0,1/i \text{ мкк} \cdot \text{см}^{-2}$, так что для $i \geq 10 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ диффузионный эффект должен быть пренебрежимо малым. Толщина диффузионного слоя δ будет при этом $\delta_{\text{H}_2} = 10^{-4}$ или $\delta_H = 10^{-5} \text{ см}$.

гладкой платины принять фактор шероховатости от 2 до 3 (из измерений емкости двойного слоя).

Брайтер, Кнорр и Фёлькль ²³⁶ подробно исследовали степень заполнения на платине, иридии, родии и золоте. Исходя из количества электричества Q_0 , необходимого для образования окисного слоя (рис. 238) и также не зависящего от плотности тока, можно предположить, что на благородных металлах до начала выделения O_2 образуется монокатомный слой кислорода. При этом предполо-

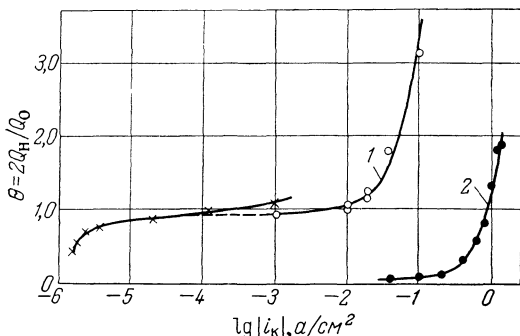


Рис. 239. Зависимость степени заполнения поверхности адсорбированным атомарным водородом от плотности катодного тока в стационарных условиях при пропускании N_2 , определенная по анодным кривым заряжения (по Брайтеру, Кнорру и Фёльклю ²³⁶):

1 — на Pt, $i_a = 0,57 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$; 2 — на Au, $i_a = 2 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

жении названные авторы получили для степени заполнения поверхности атомарным водородом соотношение

$$\theta = \frac{2Q_H}{Q_0} \quad (4.160)$$

На рис. 239 представлена зависимость степени заполнения θ от плотности катодного тока i_k , пропускавшегося непосредственно перед снятием кривых заряжения (по Брайтеру, Кнорру и Фёльклю ²³⁶). При продувании азота через электролит вблизи поверхности электрода устанавливалась концентрация H_2 , пропорциональная плотности тока i_k . На рис. 239 можно видеть, что на платине устанавливается предельная величина $\theta = 1$. Подъем кривых при больших плотностях тока как на платине, так и на золоте можно объяснить образованием на поверхности металлов пузырьков H_2 . Для золота при равновесном потенциале ($\eta = 0$) при насыщении электролита водородом под давлением 1 атм степень заполнения, по Брайтеру, Кнорру и Фёльклю ²³⁶, $\theta_0 = 0,04$, что соответствует результатам Деборина и Эршлера ³²³.

Соответствующие величины для платины $\theta_0 = 0,84$, для иридия $\theta_0 = 0,80$ и для родия $\theta_0 = 1,0$. Хиклинг с сотр. не смогли обнаружить измеримых количеств водорода для никеля ³²⁶, серебра ³²⁷ и меди ³²⁸.

Во время предварительной стационарной анодной поляризации степень заполнения θ примерно линейно уменьшается с перенапряжением, как это установили Фрумкин и Шлыгин ^{152, 321}

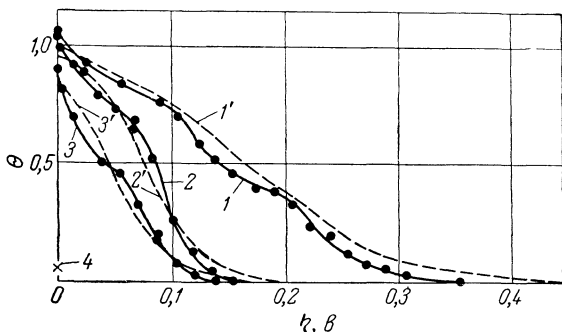


Рис. 240. Зависимость степени заполнения поверхности металла атомарным водородом от величины перенапряжения ионизации после предварительной поляризации (из анодных кривых заряжения) в 2 н. растворе H_2SO_4 , насыщенном H_2 при 1 атм. [1, 2, 3 — по Брайтеру, Кнорру и Фелькю ²³⁶; 1' — по Фрумкину и Шлыгину ³²¹; 2', 3' — рассчитаны по уравнению

$$\eta = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{1 - \theta}{\theta} \cdot \frac{\theta_0}{1 - \theta_0} \right) :$$

1, 1' — на Pt; 2, 2' — на Rh; 3, 3' — на Ir; 4 — на Au.

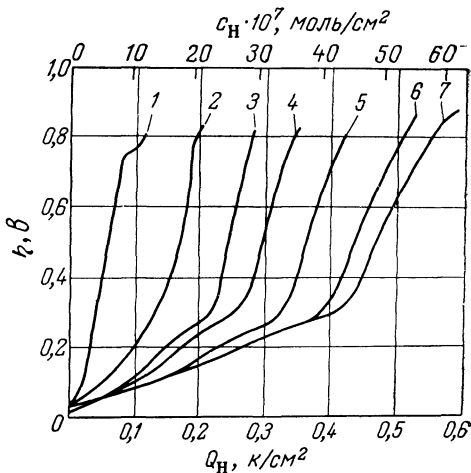


Рис. 241. Зависимость хода кривых заряжения на Pt (платинированная, фактор шероховатости около 2500) в 1 н. растворе H_2SO_4 , насыщенном H_2 при 1 атм, от добавок $HgCl_2$ при плотности тока, рассчитанной на видимую поверхность, $i = 45 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$ (по Шлыгину и Эршлеру ³¹⁹):

1 — $[HgCl_2] = 29,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}$;
 2 — $26,4 \cdot 10^{-7}$; 3 — $11,8 \cdot 10^{-7}$; 4 —
 $5,9 \cdot 10^{-7}$; 5 — $0,61 \cdot 10^{-7}$; 6 — $0,08 \times$
 $\times 10^{-7}$; 7 — 0.

для платины. Это иллюстрирует рис. 240. Темкин^{150, 329} и Лангмюр³³⁰⁻³³² объяснили это явление отклонения от простой лангмюровской адсорбционной теории неоднородностью поверхности металла и взаимодействием между адсорбированными атомами. Примерно такое же явление было найдено и на иридии и родии. Ход кривых на рис. 240 также может быть приближенно передан соотношением $\eta = RT/F \ln [(1-\theta'/\theta)(\theta_0/1-\theta_0)]$ (пунктирные кривые).

Отравление электродов As_2O_3 , KCN и $HgCl_2$, когда перенапряжение сильно увеличивается, проявляется также, по Фрумкину и Эршлеру с сотр.^{318, 319} и Хиклингу³²⁰, в сильном уменьшении степени заполнения θ поверхности водородом, как это видно из кривых заряджения в присутствии этих отравителей. На рис. 241 показано действие $HgCl_2$ на платинированную платину, по данным Шлыгина и Эршлера³¹⁹.

Количество вытесненных атомов водорода примерно равно количеству адсорбированных ионов Hg^{2+} . Такие же соотношения имеют место и для гладкой платины.

в) Определение степени заполнения по стационарным поляризационным кривым

Феттер и Отто¹⁵⁴ смогли объяснить поляризационные кривые на гладкой платине и подтвердить уравнение (4. 123) для механизма Фольмера—Гейровского с замедленной стадией адсорбции—десорбции. При этом для относительно сильно отравленного платинового электрода равновесная степень заполнения θ_0 оказалась равной 0,10 при давлении H_2 1 атм. При изменении давления H_2 выполняется уравнение (4. 152), как это следует из рис. 235.

г) Экспериментальная зависимость анодной и катодной составляющих плотности тока от степени заполнения

В случае реакции Фольмера, которая имеет место как при механизме Фольмера—Гейровского, так и при механизме Фольмера—Тафеля, составляющие плотности тока i_{Φ}^+ и i_{Φ}^- по уравнению (4. 113Ф) были представлены в виде $i_{\Phi}^+ = \theta i_{\eta, \Phi}^+$ и $i_{\Phi}^- = (1-\theta) \cdot i_{\eta, \Phi}^-$, причем $i_{\eta, \Phi}^+$ и $i_{\eta, \Phi}^-$ не зависят от степени заполнения θ . Это допущение приводит к изотерме адсорбции Лангмюра [см. ур. (4. 150) или (4. 152)] $\theta_0/(1-\theta_0) = K \sqrt{p_{H_2}}$ или при подстановке $i=0$ в уравнение (4. 82а) к следующему соотношению между потенциалом ε и равновесной степенью заполнения θ_0

$$\varepsilon = \varepsilon^* - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\theta_0}{1-\theta_0} \quad (4. 161)$$

Как следует из рис. 238, 240 и 241^{236, 319, 321}, часто наблюдается приблизительно линейная зависимость степени заполнения θ от потенциала ε , что не может быть приведено в согласие с уравнением (4.161).

Для объяснения этого явления Темкин^{150, 329} предложил для энтальпии адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$ линейную зависимость от степени заполнения θ

$$\Delta H_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}}^0 + A\theta \quad (4.162)$$

Так как энтальпия адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$ и энергии активации адсорбции $E_{\text{адс}}$ и десорбции $E_{\text{дес}}$ связаны соотношением

$$\Delta H_{\text{адс}} = E_{\text{адс}} - E_{\text{дес}} \quad (4.163)$$

энергии активации $E_{\text{адс}}$ и $E_{\text{дес}}$ также должны зависеть от степени заполнения. Темкин^{150, 329} представил эту зависимость в виде

$$\begin{aligned} E_{\text{адс}} &= E_{\text{адс}}^* + a\theta \\ E_{\text{дес}} &= E_{\text{дес}}^* + b(1 - \theta) \end{aligned} \quad (4.164)$$

дав соответствующее теоретическое обоснование. Отсюда следует $A = a + b$. При таких выражениях для энергий активации вместо уравнения (4.113Ф) получаются уравнения

$$\begin{aligned} i_{\Phi}^+ &= \theta i_{\eta, \Phi}^* \cdot e^{-\frac{b}{RT}(1-\theta)} = \theta i_{\eta, \Phi}^* \cdot B \cdot e^{\frac{b}{RT}\theta} \\ i_{\Phi}^- &= (1-\theta) \cdot i_{\eta, \Phi}^- \cdot e^{-\frac{a}{RT}\theta} \end{aligned} \quad (4.165)$$

которые отвечают требуемой Темкиным^{150, 329} линейной зависимости логарифмов составляющих плотности тока i_{Φ}^+ и i_{Φ}^- от степени заполнения θ . Для составляющих плотности тока реакции Гейровского i_{Γ}^+ и i_{Γ}^- получаются аналогичные соотношения. При обсуждении поляризационного импеданса водородного электрода (см. § 149) подобная, более сложная зависимость плотностей тока реакций Фольмера i_{Φ} и Гейровского i_{Γ} от степени заполнения учитывается введением в уравнение (4.176) величин $b_{\Phi} = (\partial i_{\Phi} / \partial \theta)$ и $b_{\Gamma} = (\partial i_{\Gamma} / \partial \theta)$. Зависимость величин i_{Φ}^+ и i_{Φ}^- от степени заполнения θ была экспериментально определена Феттером и Кляйном⁶¹⁶ на гладкой платине в кислом (H_2SO_4) растворе с помощью импульсов тока. Сначала степень заполнения θ задавалась путем наложения перенапряжения ионизации ($\eta = 0 \div 350$ мв, что отвечает значениям θ от 0,95 до 0,02), а затем включался прямоугольный импульс анодного или катодного тока (в гальваностатических

условиях). Переключение с потенциостатического в гальваностатический режим и включение плотности тока до $10 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ достигались в течение нескольких мксек^* . Электродный потенциал ϵ_{H} , который устанавливается при этом после заряжения двойного слоя, определяется по рис. 123 (см. § 82)**. Соответствующий пример дан на рис. 242. Последующий подъем отвечает кривой заряжения, согласно рис. 238. При этом потребляется атомарный водород, в связи с чем уменьшается степень заполнения.

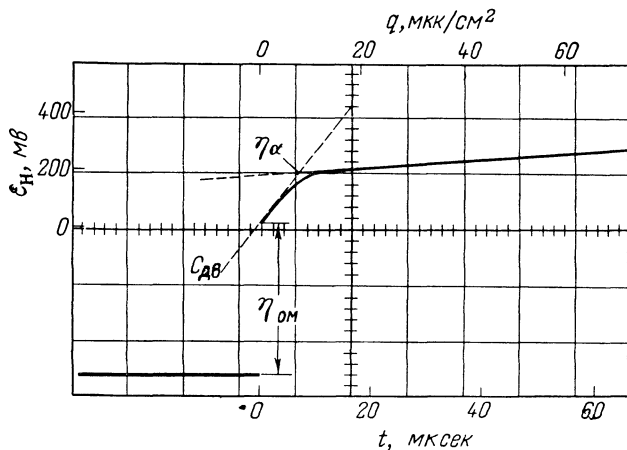


Рис. 242. Оциллограмма анодной кривой потенциал — время для определения начального перенапряжения η_a на Pt (гладкая) в $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,495 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ при 1 атм H_2 и 25° C для $i = +1,08 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и $\theta = 0,96$ (по Феттеру и Кляйну⁶¹⁶).

Анодные и катодные поляризационные кривые при постоянной θ описываются уравнением (4. 84)

$$i = i_{0, \Phi} \cdot \left[e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right]$$

Кривые, представленные на рис. 243, отвечают этому соотношению при значении коэффициента перехода $\alpha = 0,5$ и соответствующей величине плотности тока обмена $i_{0, \Phi}$ ***. Каждая пара

* Такие большие плотности тока были необходимы для поддержания существенных перенапряжений из-за высокого значения плотности тока обмена $i_{0, \Phi}$.

** Здесь и в дальнейшем обозначение ϵ_{H} относится к потенциалу водородного электрода в том же растворе (при том же рН) при давлении H_2 , равном 1 атм .

*** Точность измерений не очень высока из-за большой величины плотности тока.

кривых отвечает степени заполнения θ , которая определяется величиной поляризации ($\epsilon_H = 0 \div 350$ мв).

Сопоставление анодных (i_{Φ}^+) или катодных (i_{Φ}^-) составляющих плотности тока рис. 244 при постоянном потенциале ϵ_H^* позволяет найти искомую функцию $i_{\Phi}^* = f(\theta) \cdot e^{\alpha F (\epsilon_H - \epsilon_H^*) / RT}$ или $i_{\Phi}^- = -g(\theta) \cdot e^{-(1-\alpha) F (\epsilon_H - \epsilon_H^*) / RT}$. На рис. 244 представлены зависи-

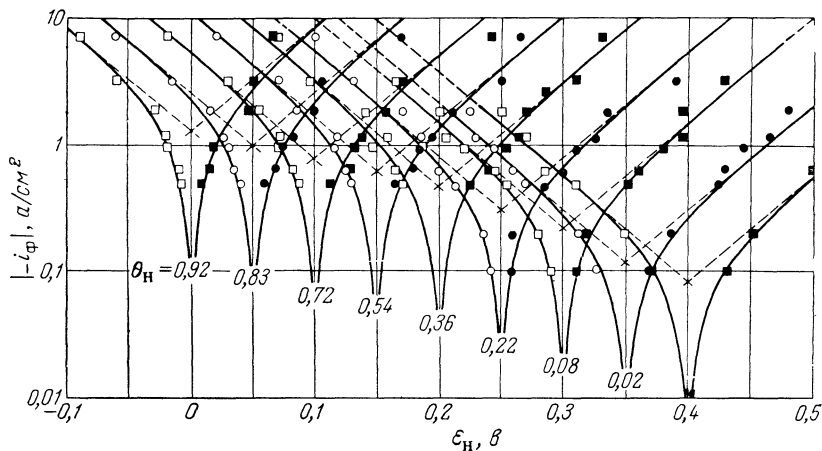


Рис. 243. Зависимость хода кривых начальная плотность тока — потенциал для реакции Фольмера при различных степенях заполнения (числа на кривых) на Pt (гладкая) в растворе 0,05 M H₂SO₄ + 0,45 M K₂SO₄ (pH = 1,85) при 25° C, 1 атм H₂, $\alpha = 0,5$ (по Феттеру и Кляйну⁶¹⁶).

мости $f(\theta)$ и $g(\theta)$ от степени заполнения поверхности атомарным водородом θ_H по данным рис. 243 для потенциала $\epsilon_H^* = 0,127$ в. Отчетливо видна линейная зависимость $\lg i_{\Phi}$ от θ , ожидаемая по уравнению (4.165), согласно Темкину^{150,329}. Такой же результат получен и для 0,5 M и 0,005 M H₂SO₄.

Из величины наклона прямых $\lg i_{\Phi}$, θ получается зависимость энергий активации от θ $E_{адс} = E_{адс}^* + a\theta$ или $E_{дес} = E_{дес}^* + b(1 - \theta)$ со следующими значениями a и b :

pH	a , ккал·моль ⁻¹	b , ккал·моль ⁻¹	$A = a + b$, ккал·моль ⁻¹
0,3	1,7	5,4	7,1
1,85	2,3	4,7	7,0
2,94	2,0	5,4	7,4

Уравнения (4.164) для реакции Фольмера также полностью подтверждены Феттером и Кляйном⁶¹⁶.

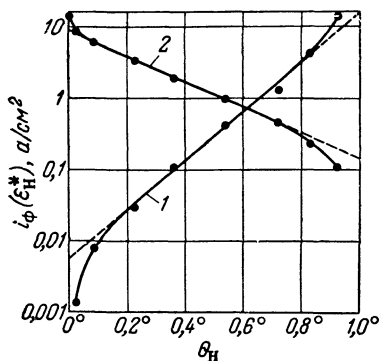


Рис. 244. Зависимость анодной (1) и катодной (2) составляющих внешнего тока реакции Фольмера от степени заполнения θ на Pt в $0,05 M H_2SO_4 + 0,45 M K_2SO_4$ ($pH = 1,85$) при $1 \text{ атм } H_2$, $\varepsilon_H^* = 0,127 \text{ в}$, $25^\circ C$ (по Феттеру и Кляйну⁶¹⁶):

$$1 - f(\theta); \quad 2 - g(\theta).$$

Зависимость i_Φ^+ и i_Φ^- от pH при постоянном потенциале ε_h относительно нормального водородного электрода и при постоянной степени заполнения θ дает следующие значения порядков анодной и катодной электрохимических реакций: $z_{в, H^+} = 0$; $z_{о, H^+} = +1,0$. Этим доказывается, что реакция Фольмера на платине в кислом растворе протекает по уравнению $H_{адс} \rightleftharpoons H^+ \cdot aq + e^-$. Таким образом, экспериментально определенная зависимость плотности тока реакции Фольмера i_Φ имеет вид

$$i_\Phi = k_\Phi^+ \cdot f(\theta) \cdot e^{a\varepsilon_h F/RT} - k_\Phi^- \times \\ \times [H^+] \cdot g(\theta) \cdot e^{-(1-\alpha)\varepsilon_h F/RT}$$

причем $\lg f(\theta)$ и $\lg g(\theta)$ практически линейно зависят от θ в соответствии с теорией Темкина^{150, 329}.

§ 148. Сопротивление поляризации при постоянном токе

При малых перенапряжениях $|\eta| < RT/F$ величина η пропорциональна плотности тока i , что было неоднократно подтверждено на опыте*. Сопротивление поляризации $R_{пол} = (d\eta/di)_{\eta=0}$, согласно уравнению (2. 517) (см. § 80), складывается из сопротивления перехода $R_{п}$, сопротивления реакции R_p и сопротивления диффузии R_d . Дифференцирование уравнения (4. 106) или (4. 108)** по η или i соответственно с учетом полного сопротивления диффузии приводит к выведенному Феттером¹⁵⁷ соотношению для механизма Фольмера—Тафеля

$$R_{пол} = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{2i_p} \right) + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{|i_{д, H^+}|} + \frac{1}{2i_{д, H_2}} \right) \quad (4. 166)$$

Здесь второй член — сопротивление диффузии R_d , согласно уравнению (2. 164), относится к суммарной электродной реакции $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$.

* См. литературу к § 141.

** По ур. (4. 96).

Для механизма Фольмера—Гейровского из уравнения (4. 110) аналогично, по Феттеру¹⁵⁷, следует

$$R_{\text{пол}} = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{4F} \left(\frac{1}{i_{0,\Phi}} + \frac{1}{i_{0,\Gamma}} \right) + R_{\text{д}} \quad (4. 167)$$

Первый член соответствует чистому сопротивлению перехода $R_{\text{п}}$ последовательных реакций перехода, в соответствии с уравнениями (2. 75) и (2. 76) для окислительно-восстановительной электродной реакции с $n = 2$. Хотя в уравнении (4. 110) учитывается равновесная степень заполнения θ_0 , в уравнение (4. 167) не входят ни θ_0 , ни коэффициенты перехода α_{Φ} и α_{Γ} . Сопротивление перехода, следовательно, *зависит только от плотностей токов обмена*. Второй член отражает то же самое сопротивление диффузии $R_{\text{д}}$, что и в уравнении (4. 166).

Из-за наличия дополнительной заторможенной стадии адсорбции—десорбции в механизме Фольмера—Гейровского, что обсуждалось в § 140, после дифференцирования уравнения (4. 123) по η получается соотношение *

$$R_{\text{пол}} = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{4F} \left(\frac{1}{i_{0,\Phi}} + \frac{1}{i_{0,\Gamma}} \right) + \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{i_{\text{p}}} + R_{\text{д}} \quad (4. 168)$$

Первый член снова отражает сопротивление перехода $R_{\text{п}}$, а второй — сопротивление реакции $R_{\text{р}}$.

С сопротивлением поляризации $R_{\text{пол}} = d\eta/di$ находится в тесной связи введенное Гориути^{333, 334} и часто применяемое Бокрисом^{200, 204, 311} «стехиометрическое число» μ

$$\mu = \frac{2i_0^* F}{RT} \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta=0} \quad (4. 169)$$

где i_0^* — кажущаяся плотность тока обмена, определяемая путем экстраполяции тафелевской прямой до $\eta = 0$.

Для обоих механизмов при различных значениях b и кажущихся плотностях токов обмена i_0^* получаются соотношения для *стехиометрического числа* μ , которые приведены в табл. 13. Из таблицы видно, что для ФТ-1 число μ может иметь все значения $\mu \geq 2$, а в других случаях — все значения $\mu \geq 1$. Поэтому число μ имеет *только очень ограниченное применение* для установления механизма. Для часто встречающегося случая, когда экспериментальная величина $\mu \geq 2$, нельзя сделать никакого вывода, в то время как при $1 \leq \mu \leq 2$ может быть исключен только случай ФТ-1.

* Точнее, дифференцирование приводит к $R_{\text{пол}} = RT/4Fi_{0,\Gamma} + RT/2Fi_{\text{р}}$, так как в ур. (4. 123) $i_{0,\Phi}$ предполагается бесконечно большим.

ТАБЛИЦА 13

**Стехиометрические числа (μ) для разных механизмов
электролитических процессов**

Механизм	Обозначение	Уравнение	$-b, 2, 303$	i_0^*	μ
Фольмера — Тафеля	ФТ-1	4.105	$\frac{RT}{(1-\alpha)F}$	i_0	$2 + \frac{i_0}{i_p}$
	ФТ-2	4.86	$\frac{RT}{2F}$	i_p	$1 + 2 \frac{i_p}{i_0} \approx 1$
Фольмера — Гейровского	ФГ-а	4.117а	$\frac{RT}{(1-\alpha_{\Phi})F}$	$\frac{2i_{0,\Phi}}{1-\theta_0}$	$\frac{1}{1-\theta_0} \cdot \left(1 + \frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}}\right)$
	ФГ-б	4.117б	$\frac{RT}{(2-\alpha_{\Phi})F}$	$\frac{2i_{0,\Phi}}{\theta_0}$	$\frac{1}{\theta_0} \cdot \left(1 + \frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}}\right)$
	ФГ-в	4.117в	$\frac{RT}{(2-\alpha_{\Gamma})F}$	$\frac{2i_{0,\Gamma}}{1-\theta_0}$	$\frac{1}{1-\theta_0} \cdot \left(1 + \frac{i_{0,\Gamma}}{i_{0,\Phi}}\right)$
	ФГ-г	4.117г	$\frac{RT}{(1-\alpha_{\Gamma})F}$	$\frac{2i_{0,\Gamma}}{\theta_0}$	$\frac{1}{\theta_0} \cdot \left(1 + \frac{i_{0,\Gamma}}{i_{0,\Phi}}\right)$
То же с замедленной адсорбционной стадией	ФГА	4.125	$\frac{RT}{1-\alpha_{\Gamma}}$	$\frac{2i_{0,\Gamma}}{\theta_0}$	$\frac{1}{\theta_0} \cdot \left(1 + \frac{2i_{0,\Gamma}}{i_p}\right)$

Число μ может быть весьма большим. Так, по измерениям Феттера и Отто¹⁵⁴, перенапряжение водорода на гладкой платине в 1 н. H_2SO_4 при различных давлениях H_2 колебалось от 17 до 65, по измерениям Брайтера и Кларота¹⁴⁴ $\mu = 13$.

§ 149. Импеданс поляризации с учетом степени заполнения

а) Фарадеевский импеданс при механизме Фольмера — Гейровского (общий случай)

При наложении переменного тока плотностью

$$i = I \sin(\omega t) \quad (4.170)$$

с амплитудой I и частотой $\omega/2\pi$ на поляризованном и неполяризованном электродах возникают колебания потенциала с той же частоты. Степень заполнения электрода адсорбированным атомарным водородом θ будет меняться в соответствии с колебанием

потенциала ε . Для образования и разрушения слоя атомарного водорода необходима некоторая *емкостная* или *индуктивная* составляющая тока. Благодаря этому и влиянию емкости двойного слоя C_d между плотностью тока i и потенциалом ε (или η) появляется сдвиг фаз. Из величин омической (R_Φ) и емкостной индуктивной $*$, $1/\omega C_\Phi$) компонент фарадеевского импеданса Z_Φ и их частотной зависимости. могут быть определены плотности тока обмена, коэффициенты перехода, степень заполнения θ и константа скорости рекомбинации. Фарадеевский импеданс Z_Φ , согласно § 81, может быть определен измерением компонент $R_{пол}$ и $C_{пол}$ импеданса поляризации $Z_{пол}$ при вычитании емкости двойного слоя C_d и одновременно измеренного омического сопротивления электролита $R_{ом}$.

Измерения импеданса поляризации при равновесном потенциале и при анодной или катодной поляризации были проведены Долиным и Эршлером¹⁴¹, Викке и Веблусом²⁴², Брайтером, Каммермайером и Кнорром^{214, 244} и Гериспером и Мелем¹⁵⁹. Однако прежде чем обсуждать их результаты, нужно теоретически вывести общее выражение для фарадеевского импеданса Z_Φ при механизме Фольмера—Гейровского. Для этого результаты Гериспера и Меля¹⁵⁹ действительные для больших катодных перенапряжений, необходимо преобразовать** и распространить на большие и малые анодные и катодные перенапряжения.

На некоторый постоянный ток плотностью i_* , вызывающий на электроде стационарное перенапряжение η_* , должен накладываться переменный ток плотностью $\Delta i = I \cdot \sin \omega t$. Общая плотность тока $i_* + \Delta i$ складывается из составляющих для реакции Фольмера

$$i_\Phi = i_{\Phi,*} + \Delta i_\Phi = \frac{i_*}{2} + \Delta i_\Phi \quad (4.171a)$$

и реакции Гейровского

$$i_\Gamma = i_{\Gamma,*} + \Delta i_\Gamma = \frac{i_*}{2} + \Delta i_\Gamma \quad (4.171b)$$

Вместе с тем плотность переменного тока

$$\Delta i = \Delta i_\Phi + \Delta i_\Gamma \quad (4.172)$$

* В случае индуктивной компоненты получается отрицательная величина $1/\omega C_\Phi < 0$.

** Гериспер и Мель¹⁵⁹ дали выражение фарадеевского импеданса Z_Φ для параллельной схемы в комплексной форме.

С другой стороны, для скорости изменения $d(\Delta\theta)/dt = d\theta/dt$ степени заполнения θ существует соотношение *

$$Q_H \frac{d(\Delta\theta)}{dt} = \Delta i_{\Gamma} - \Delta i_{\Phi} \quad (4.173)$$

где Q_H — количество электричества, необходимое для образования монослоя атомарного водорода.

Плотности тока реакции Фольмера $i_{\Phi} = v(\eta, \theta)$ и реакции Гейровского $i_{\Gamma} = h(\eta, \theta)$ являются функциями перенапряжения и степени заполнения θ . Полные дифференциалы этих функций можно записать:

$$\Delta i_{\Phi} = \frac{\partial i_{\Phi}}{\partial \eta} \Delta \eta + \frac{\partial i_{\Phi}}{\partial \theta} \Delta \theta = a_{\Phi} \Delta \eta + b_{\Phi} \Delta \theta \quad (4.174a)$$

$$\Delta i_{\Gamma} = \frac{\partial i_{\Gamma}}{\partial \eta} \Delta \eta + \frac{\partial i_{\Gamma}}{\partial \theta} \Delta \theta = a_{\Gamma} \Delta \eta + b_{\Gamma} \Delta \theta \quad (4.174б)$$

где a_{Φ} , a_{Γ} , b_{Φ} , b_{Γ} — частные производные $i_{\Phi} = v(\eta, \theta)$ и $i_{\Gamma} = h(\eta, \theta)$.

О функциях v и h не делается больше никаких предположений. Следует только упомянуть, что уравнения (4.109а, б) сохраняют свое значение.

После дифференцирования уравнений (4.174а, б) по времени

$$d(\Delta i) dt = \frac{di}{dt} = \frac{d(\Delta i_{\Phi})}{dt} + \frac{d(\Delta i_{\Gamma})}{dt} \quad (\text{см. ур. 4.172})$$

с учетом уравнения (4.173) получаем дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} = & \frac{1}{a_{\Phi} + a_{\Gamma}} \cdot \frac{di}{dt} + \frac{1}{Q_H} \cdot \frac{b_{\Phi} + b_{\Gamma}}{a_{\Phi} + a_{\Gamma}} (i - i_{=}) - \\ & - \frac{2}{Q_H} \cdot \frac{a_{\Gamma} b_{\Phi} - a_{\Phi} b_{\Gamma}}{a_{\Phi} + a_{\Gamma}} (\eta - \eta_{=}) \end{aligned} \quad (4.175)$$

решение которого дается в виде

$$\eta = R_{\Phi} I \sin \omega t - \frac{I}{\omega C_{\Phi}} \cos \omega t + \eta_{=} \quad (4.175a)$$

при плотности тока $i = i_{=} + I \sin \omega t$ и $I \ll |i_{=}|$. Составляющие R_{Φ} и $1/\omega C_{\Phi}$ фарадеевского импеданса Z_{Φ} в уравнении (4.175а)

* Соблюдать знаки Δi_{Φ} и Δi_{Γ} .

в этом общем случае для механизма Фольмера—Гейровского (последовательное включение) выражаются в виде

$$R_{\Phi} = \frac{1}{a_{\Phi} + a_{\Gamma}} + \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{(a_{\Phi} - a_{\Gamma}) \cdot (b_{\Phi} + b_{\Gamma})}{2(a_{\Phi} + a_{\Gamma}) \cdot (a_{\Gamma} b_{\Phi} - a_{\Phi} b_{\Gamma})} \quad (4.176a)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{(a_{\Phi} - a_{\Gamma}) \cdot (b_{\Phi} + b_{\Gamma})}{2(a_{\Phi} + a_{\Gamma}) \cdot (a_{\Gamma} b_{\Phi} - a_{\Phi} b_{\Gamma})} \quad (4.176б)$$

$$k = \frac{2(a_{\Gamma} b_{\Phi} - a_{\Phi} b_{\Gamma})}{Q_{\text{H}}(a_{\Phi} + a_{\Gamma})} \quad (4.176в)$$

$$a_{\Phi} = (\partial i_{\Phi} / \partial \eta)_{\eta=0}; \quad b_{\Phi} = (\partial i_{\Phi} / \partial \theta)_{\eta=0} \quad (4.176г)$$

$$a_{\Gamma} = (\partial i_{\Gamma} / \partial \eta)_{\eta=0}; \quad b_{\Gamma} = (\partial i_{\Gamma} / \partial \theta)_{\eta=0} \quad (4.176д)$$

Частотная зависимость соответствует *последовательному* включению сопротивления перехода и сопротивления гетерогенной реакции $R_{\text{H}} + Z_{\text{p}}$ (§ 81).

б) Фарадеевский импеданс при равновесном потенциале

Коэффициенты a_{Φ} , a_{Γ} , b_{Φ} и b_{Γ} при равновесном потенциале и при больших анодных и катодных перенапряжениях принимают простую форму, если положить в основу уравнения (4.109а, б)

$$a_{\Phi} = i_{0, \Phi} \frac{F}{RT} \quad (4.177a)$$

$$a_{\Gamma} = i_{0, \Gamma} \frac{F}{RT} \quad (4.177б)$$

$$b_{\Phi} = \frac{i_{0, \Phi}}{\theta_0(1 - \theta_0)} \quad (4.177в)$$

$$b_{\Gamma} = \frac{i_{0, \Gamma}}{\theta_0(1 - \theta_0)} \quad (4.177г)$$

При подстановке этих значений коэффициентов в уравнения (4.176) для фарадеевского импеданса Z_{Φ} при равновесном потенциале ($\eta = 0$) получается для механизма Фольмера—Гейровского (последовательное включение)

$$R_{\Phi} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \left[\frac{RT}{4F} \cdot \left(\frac{1}{i_{0, \Phi}} + \frac{1}{i_{0, \Gamma}} \right) - \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{i_{0, \Phi} + i_{0, \Gamma}} \right] + \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{i_{0, \Phi} + i_{0, \Gamma}} \quad (4.178a)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \left[\frac{RT}{4F} \cdot \left(\frac{1}{i_{0,\Phi}} + \frac{1}{i_{0,\Gamma}} \right) - \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{i_{0,\Phi} + i_{0,\Gamma}} \right] \quad (4.178б)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{4} Q_H \theta_0 (1 - \theta_0) \cdot \left(\frac{1}{i_{0,\Phi}} + \frac{1}{i_{0,\Gamma}} \right) \quad (4.178в)$$

Механизм Фольмера—Тафеля также приводит к качественно той же зависимости фарадеевского импеданса Z_{Φ} от частоты. В этом случае, как это обсуждалось в § 81 и § 72, складываются перенапряжения перехода и гетерогенной реакции $\eta = \eta_{п} + \eta_{р}$. Учет степени заполнения θ , которая здесь не должна быть очень малой, приводит еще к небольшому изменению по сравнению с уравнением (2.314).

Для $|\eta_{р}| \leq 5$ мв уравнение (2.307) можно записать, при условии неограниченности величины θ , в следующем виде [ср. ур. (4.94)]:

$$\eta_{р} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left[\frac{\theta}{\theta_0} \cdot \frac{1 - \theta_0}{1 - \theta} \right] \approx \frac{RT}{F} \cdot \frac{\Delta \theta}{\theta_0 (1 - \theta_0)} \quad (4.179)$$

При концентрации водорода $\bar{c} = Q_H \theta_0 / F$ [моль·см⁻²] для фарадеевского импеданса Z_{Φ} водородного электрода ($\nu/n = -1$) при механизме Фольмера—Тафеля, $\eta = 0$ и последовательном включении получается:

$$R_{\Phi} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{\theta_0 (1 - \theta_0) Q_H \cdot k} \quad (4.180а)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{\theta_0 (1 - \theta_0) Q_H \cdot k} \quad (4.180б)$$

$$k = \frac{2k_p Q_H}{F} \cdot \frac{\theta_0}{1 - \theta_0} = \frac{2i_p}{Q_H \theta_0 \cdot (1 - \theta_0)} \quad (4.180в)$$

где Q_H — количество электричества, необходимое для образования монослоя атомарного водорода; $i_p = Fk_p [H^2]$ — плотность тока обмена реакции, которая связана уравнениями (4.96) и (4.97) с предельными плотностями тока анодной и катодной реакции $i_{р,а}$ и $i_{р,к}$; k_p — константа скорости бимолекулярной гетерогенной реакции рекомбинации второго порядка, см²·моль⁻¹·сек⁻¹.

Для $\omega \rightarrow 0$ выражение для R_{Φ} переходит в уравнение (4.166) без диффузионной составляющей.

Для чисто адсорбционно-десорбционных торможений стадий точно так же действительно уравнение (4.180), но тогда в ве-

личину k входит скорость обмена стадии адсорбции v_0 при равновесии. Долин и Эршлер^{141, 335, 336} для упрощения обсуждения результатов своих измерений импеданса поляризации предположили полную заторможенность процесса десорбции.

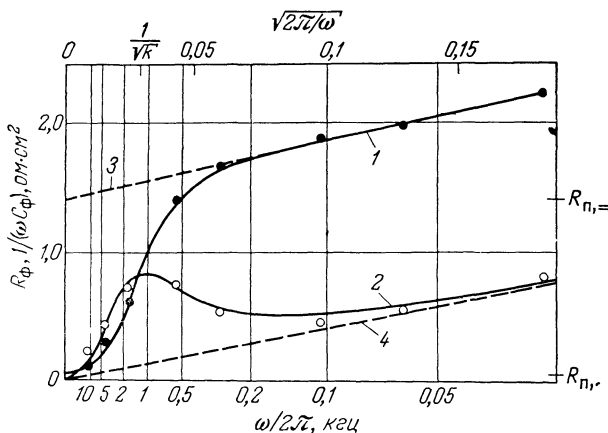


Рис. 245. Зависимость омической $R_{\text{Ф}}$ (1) и емкостной $1/(\omega C_{\text{Ф}})$ (2) составляющих фарадеевского импеданса [по ур. (4. 178) и (4. 180)] водородного электрода и импеданса диффузии $R_{\text{Д}} = 1/(\omega C_{\text{Д}})$ (3, 4) на Pd при $\eta = 0$ от частоты $1/\sqrt{\omega}$ (по данным Кнорра²¹⁴).

При этом они получили уравнение (4. 180) для частного случая $k = 0$ (полная заторможенность). Омическая компонента при этом представляет собой сопротивление перехода $R_{\text{п}} = RT/Fi_0$, к которому последовательно подключена также не зависящая от частоты емкость $C_{\text{Ф}} = Q_{\text{H}}\theta_0(1-\theta_0)F/RT$.

Уравнения (4. 178) и (4. 180) позволяют объяснить найденную Кнорром и Каммермайером²¹⁴ зависимость фарадеевского импеданса от частоты на платине, палладии, родии и золоте. На рис. 245 представлены результаты этих измерений и их совпадение с вычисленными по уравнениям (4. 174) и (4. 176) кривыми. Из значений $R_{\text{п},=}$ и k для палладия вытекает, что равновесная степень заполнения $\theta_0 = 0,99$.

На других металлах — платине, родии и золоте — имеются данные измерений только при незначительных поляризациях (несколько мв). Вычисления приводят к степеням заполнения примерно $\theta_0 = 0,90$ для платины, $\theta_0 = 0,98$ для палладия и $\theta_0 = 0,06$ для золота.

При очень малых частотах $\omega \ll k$ или при постоянном токе

R_{Φ} в уравнении (4. 178) переходит в сопротивление поляризации при постоянном токе в соответствии с уравнением (4. 167)

$$R_{\Phi} = R_{\Pi,=} = \frac{RT}{4F} \cdot \left(\frac{1}{i_{0,\Phi}} + \frac{1}{i_{0,\Gamma}} \right) (\omega \ll k) \quad (4. 181)$$

При очень больших частотах $\omega \gg k$ R_{Φ} принимает предельное значение

$$R_{\Phi} = R_{\Pi,\sim} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{i_{0,\Phi} + i_{0,\Gamma}} (\omega \gg k) \quad (4. 181a)$$

которое можно рассматривать как сопротивление перехода $R_{\Pi,\sim}$, если степень заполнения вообще уже не успевает изменяться с изменением тока, т. е. когда $\theta = \text{const} = \theta_0^*$.

Долин, Эршлер и Фрумкин¹⁵³ нашли для платины в 1 н. HCl $R_{\Pi,=}/R_{\Pi,\sim} = 27$ и в 1 н. NaOH $R_{\Pi,=}/R_{\Pi,\sim} = 11$.

Механизм Фольмера—Тафеля, для которого в соответствии с уравнениями (4. 180) также применимы приведенные на рис. 245 зависимости от частоты, не может иметь места. В противном случае сопротивление поляризации при постоянном токе $R_{=}$ (см. рис. 245) соответствовало бы таким малым плотностям тока $i_p \approx 10 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$, что, согласно уравнению (4. 97), при экспериментальном значении $\theta_0 = 0,99$ должна была бы наблюдаться предельная плотность катодного тока $i_{p,k} \approx 10 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$.

Из рис. 245 можно получить по уравнению (2. 178a) дополнительный импеданс диффузии с компонентой $R_d = 1/\omega C_d$, величина которой растет пропорционально $1/\sqrt{\omega}^{**}$, как это было установлено уже Фрумкиным, Долиным и Эршлером³³⁷. Разделение составляющих R_{Φ} и $1/\omega C_{\Phi}$ на рис. 245 соответствует разделению их на рис. 121. Из зависимости этих величин от концентрации и потенциала описанным способом может быть определен механизм реакции в различных условиях.

в) Фарадеевский импеданс при больших перенапряжениях выделения и ионизации ($\eta \neq 0$) и наложении переменного тока

В случае наложения переменного тока при анодной или катодной поляризации постоянным током плотностью $i_{=}$ также может быть измерен импеданс $Z_{\text{пол}}$, если амплитуда переменного напряжения достаточно мала ($< 5 \text{ мв}$). Из зависимости частоты можно сделать выводы о различных кинетических величинах, хотя соот-

* $R_{\Pi,=}$ отвечает двум последовательно, а $R_{\Pi,\sim}$ — двум параллельно протекающим реакциям перехода.

** Из наклона следует приемлемая величина $c\sqrt{D} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ [моль \cdot см $^{-2}$ \cdot сек $^{-1/2}$] для диффузии водорода (в виде H_2 в электролите или H в металле).

ношения здесь сложнее, чем при равновесии. На рис. 246 показана схема включения переменноточкового измерительного моста, где предусмотрено наложение переменного тока на постоянный, которым электрод поляризуется.

Долин и Эршлер¹⁴¹ впервые провели такие измерения компонент импеданса поляризации в области частот от 10 до 3375 гц в зависимости от величины анодной поляризации постоянным током (η от 0 до +1,0 в). Как видно из рис. 247, в области η от +0,1 до +0,2 в появляются максимумы на кривых для $1/R_{\text{пол}}$ и $C_{\text{пол}}$. Подобные максимумы получили также Викке и Веблус²⁴² и Брайтер, Каммермайер и Кнорр²⁴⁴.

Когда анодное или катодное перенапряжение настолько велико, что и реакция Фольмера, и реакция Гейровского протекают в одну сторону (скоростью обратной реакции можно пренебречь*), из общего уравнения (4.176) для фарадеевского импеданса Z_{Φ} получаются относительно простые соотношения. Для катодной поляризации Герришер и Мель¹⁵⁹ дали соотношение, которое может быть выведено для последовательной схемы включения из уравнения (4.176) не в комплексной форме. При значениях коэффициентов:

$$a_{\Phi} = -\frac{F}{2RT} (1 - a_{\Phi}) i_{\equiv} \quad (4.182a)$$

$$a_{\Gamma} = -\frac{F}{2RT} (1 - a_{\Gamma}) i_{\equiv} \quad (4.182б)$$

$$b_{\Phi} = -\frac{i_{\equiv}}{2(1 - \theta)} \quad (4.182в)$$

$$b_{\Gamma} = \frac{i_{\equiv}}{2\theta} \quad (4.182г)$$

которые получаются из уравнений (4.109а, б) для больших отрицательных перенапряжений дифференцированием по η и θ ,

* Должно быть $|\eta| \gg \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{1 - |a_{\Phi} - a_{\Gamma}|} \left(1 + \left| \ln \frac{i_0, \Gamma}{i_0, \Phi} \right| \right)$, как в ур. (4.157) и (4.158).

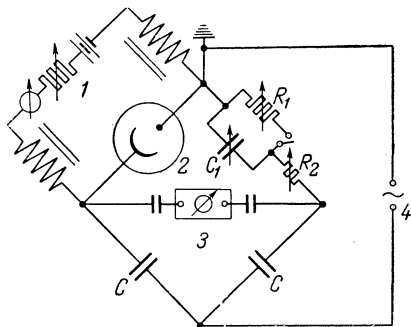


Рис. 246. Схема моста переменного тока с наложением постоянного тока на переменный (по Герришеру и Мелю¹⁵⁹):

1 — мост постоянного тока; 2 — измерительная ячейка; 3 — нуль-индикатор; 4 — генератор.

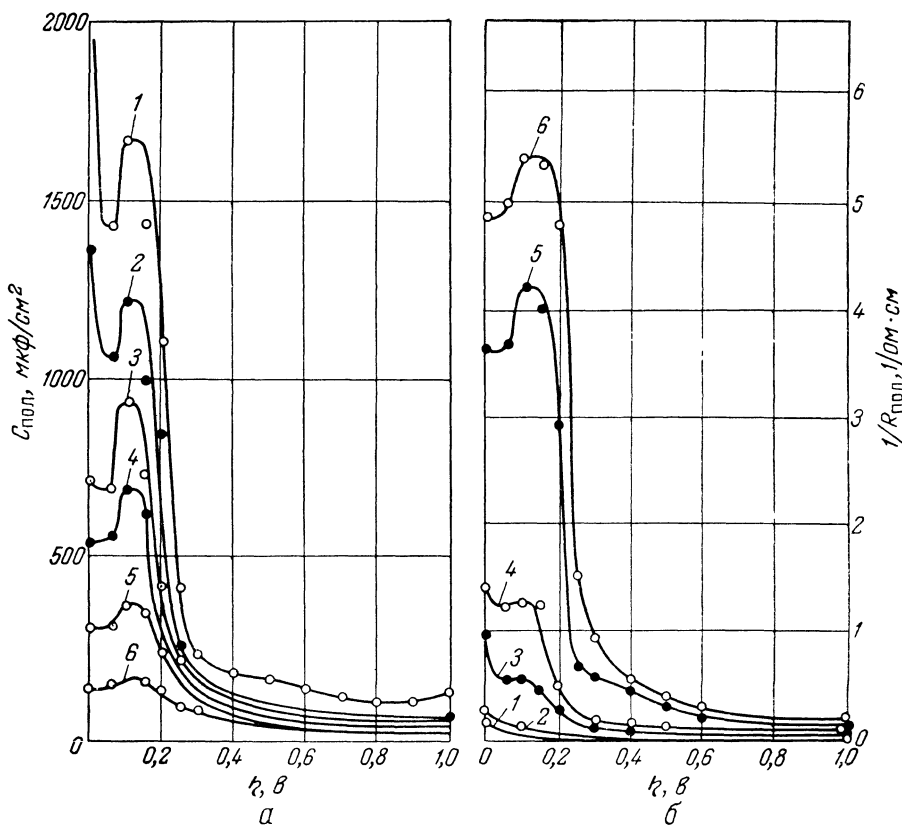


Рис. 247. Зависимость емкостной составляющей $C_{\text{пол}}$ (а) и обратной величины омической составляющей $1/R_{\text{пол}}$ (б) (параллельное включение) импеданса поляризации $Z_{\text{пол}}$ водородного электрода от предварительной анодной поляризации η (θ) на Pt (гладкая) в 1 н. растворе HCl при различной частоте (по Долину и Эршлеру.¹⁴¹):

1 — $\omega/2\pi = 10$ гц; 2 — 50; 3 — 125; 4 — 375; 5 — 1125; 6 — 3375.

из уравнений (4. 176) при плотности катодного постоянного тока i_- (катодная поляризация, механизм Фольмера—Гейровского, последовательное включение) следует:

$$R_{\Phi} = \frac{RT}{F|i_-|} \cdot \frac{2}{2 - \alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}} + \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{RT}{F|i_-|} \times$$

$$\times \frac{(\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}) \cdot (1 - 2\theta)}{(2 - \alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}) \cdot [1 - \theta\alpha_{\Gamma} - (1 - \theta)\alpha_{\Phi}]} \quad (4. 183a)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{RT}{F|i_{\pm}|} \cdot \frac{(\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}) \cdot (1 - 2\theta)}{(2 - \alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}) \cdot [1 - \theta\alpha_{\Gamma} - (1 - \theta)\alpha_{\Phi}]} \quad (4. 183б)$$

$$k = \frac{1 - \theta\alpha_{\Gamma} - (1 - \theta)\alpha_{\Phi}}{Q_{\text{H}}(2 - \alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma})\theta(1 - \theta)} \cdot |i_{\pm}| \quad (4. 183в)$$

$$\text{при } -\eta \gg \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{1 - |\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}|} \cdot \left(1 + \left| \ln \frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}} \right| \right)$$

Для чрезвычайно больших *анодных* поляризаций постоянным током плотностью i_{\pm} из уравнений (4. 176) соответственно получается:

$$R_{\Phi} = \frac{RT}{Fi_{\pm}} \cdot \frac{2}{\alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma}} + \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{RT}{Fi_{\pm}} \cdot \frac{(\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma})(1 - 2\theta)}{(\alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma})[\theta\alpha_{\Phi} + (1 - \theta)\alpha_{\Gamma}]} \quad (4. 184а)$$

$$\frac{1}{\omega C_{\Phi}} = \frac{\frac{\omega}{k}}{1 + \left(\frac{\omega}{k}\right)^2} \cdot \frac{RT}{Fi_{\pm}} \cdot \frac{(\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma})(1 - 2\theta)}{(\alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma})[\theta\alpha_{\Phi} + (1 - \theta)\alpha_{\Gamma}]} \quad (4. 184б)$$

$$k = \frac{\theta\alpha_{\Phi} + (1 - \theta)\alpha_{\Gamma}}{Q_{\text{H}}(\alpha_{\Phi} + \alpha_{\Gamma})\theta(1 - \theta)} i_{\pm} \quad (4. 184в)$$

$$\text{при } \eta \gg \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{1 - (\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma})} \left(1 + \left| \ln \frac{i_{0,\Gamma}}{i_{0,\Phi}} \right| \right)$$

Зависимость, вытекающая из уравнений (4. 183) и общего уравнения (4. 176), была измерена Кнорром²¹⁴ для различных катодных поляризаций* на платине, палладии, родии и золоте. Гершнер и Мель¹⁵⁹ нашли на ртути пропорциональность обратной величины омической составляющей $1/R_{\Phi}$ фарадеевского импеданса Z_{Φ} плотности катодного постоянного тока i_{\pm} . Пропорциональность вытекает из уравнений (4. 183) для очень малых степеней заполнения θ .

Обнаруженные Долиным и Эршлером¹⁴¹ (рис. 247), а также Викке и Веблусом²⁴² и Брайтером, Каммермайером и Кнорром²⁴⁴ максимумы $1/R_{\text{пол}}$ и $C_{\text{пол}}$ можно, по-видимому, объяснить²⁴² наибольшей величиной произведения $\theta(1 - \theta)$ при $\theta = 0,5$. Это произведение содержится в выражении для k в уравнениях (4. 178), (4. 180), (4. 183) и (4. 184).

* Зависимость $R_{\Phi} = A + B/[1 + (\omega/k)^2]$, $1/\omega C_{\Phi} = B(\omega/k)/[1 + (\omega/k)^2]$ (рис. 245) действительна, согласно ур. (4. 176), для всех перенапряжений.

Геришер и Мель¹⁵² обратили внимание на то, что в соответствии с уравнениями (4. 183) и (4. 184) при $(\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma})(1 - 2\theta) < 0$ «емкостная» компонента $1/\omega C_{\Phi}$ становится отрицательной. При этом имеет место *индуктивный сдвиг фаз* фарадеевского импеданса Z_{Φ} , который может быть объяснен тем, что при $di/dt > 0$ степень заполнения увеличивается, а при $di/dt < 0$ — уменьшается. Напротив, омическая компонента R_{Φ} всегда остается положительной.

§ 150. Потенциостатические процессы при включении

а) Механизм Фольмера — Гейровского

Потенциостатические процессы при включении на водородном электроде были с успехом применены Геришером и Мелем¹⁵⁹ для теоретического и экспериментального исследования кинетики. Основным представлением по-прежнему будет то, что плотность внешнего тока является суммой плотностей токов реакций Фольмера и Гейровского:

$$i = i_{\Phi} + i_{\Gamma} = (1 - \theta) i_{\eta, \Phi}^{-} + \theta i_{\eta, \Gamma}^{-} \quad (4. 185)$$

Упрощенное уравнение (4. 185) действительно только для столь больших катодных перенапряжений, когда можно пренебречь плотностями анодных токов обратных реакций $\theta i_{\eta, \Phi}^{+}$ и $(1 - \theta) i_{\eta, \Gamma}^{+}$ *. При потенциостатическом включении перенапряжения начинает протекать ток плотностью $i(t)$, который частично обусловлен изменением степени заполнения θ :

$$Q_H \frac{d\theta}{dt} = i_{\Gamma} - i_{\Phi} = \theta i_{\eta, \Gamma}^{-} - (1 - \theta) i_{\eta, \Phi}^{-} \quad (4. 186)$$

С изменением степени заполнения, которая, согласно уравнению (4. 186), может как увеличиваться $|-i_{\Phi} > -i_{\Gamma}|$, так и уменьшаться $|-i_{\Gamma} > -i_{\Phi}|$, плотность тока i изменяется во времени по уравнению (4. 185); при этом i асимптотически стремится к конечному стационарному значению $i(\infty)$. На рис. 248 представлены осциллограммы подобных процессов при включении на серебре, меди и ртути. Гориути и Окамото^{245, 246} еще раньше

* Определение плотностей токов $i_{\eta, \Phi}^{-}$, $i_{\eta, \Gamma}^{-}$, $i_{\eta, \Phi}^{+}$ и $i_{\eta, \Gamma}^{+}$ для полностью свободной и заполненной поверхностью при перенапряжении η см. § 141, ур. (4. 112).

наблюдали подобные пики тока на никеле и сделали отсюда вывод, что должен иметь место механизм Фольмера — Тафеля. Однако по Гершперу и Мелью¹⁵⁹ пики тока можно наблюдать также и при механизме Фольмера — Гейровского. Вследствие перезарядки двойного слоя появляются еще дополнительные, чрезвычайно узкие пики тока, как это видно из рис. 248, например, в опыте с серебром. Эти пики здесь не будут обсуждаться подробно*.

На основе уравнений (4.185) и (4.186) Гершпер и Мель¹⁵⁹ вывели (механизм Фольмера — Гейровского, катодная поляризация) следующее соотношение для зависимости плотности тока от времени $i(t)$ **:

$$i = i(\infty) + [i(0) - i(\infty)] \times$$

$$\times e^{-\frac{|i_{\eta, \Gamma}^-| + |i_{\eta, \Phi}^-|}{Q_H} t} \quad (4.187a)$$

где $i(0) = (1 - \theta_0) i_{\eta, \Phi}^- + \theta_0 i_{\eta, \Gamma}^-$ (4.187б)

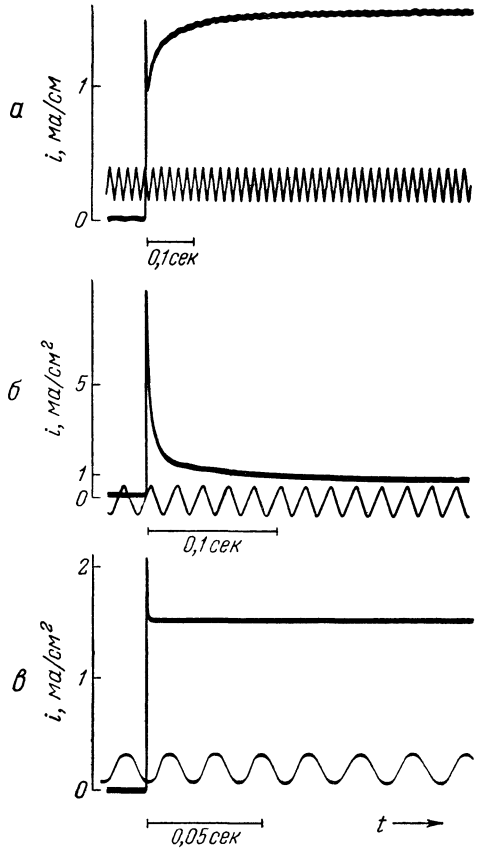


Рис. 248. Зависимость плотности тока от времени после наложения перенапряжения выделения водорода (потенциостатические условия; исходным является равновесный потенциал $\eta = 0$) в 0,5 н. растворе H_2SO_4 (по Гершперу и Мелью¹⁵⁹):

а — на Ag при η : от 0 до $-0,34$ в; б — на Cu при η : от 0 до $-0,32$ в; в — на Hg при η : от 0 до $-0,98$ в.

* В принципе при идеально потенциостатических условиях величина плотности тока, соответствующая пику, $i = \infty$ на отрезке времени $\Delta t = 0$, так что $i\Delta t = C_{дв} \cdot \Delta\eta$. На практике Δt и i ограничены постоянной времени и максимальной силой тока применяемых потенциостатов и постоянной времени $\tau = C_{дв} \cdot R_{ом}$.

** Гершпер и Мель¹⁵⁹ положили $\theta_0 = 0$ и, следовательно, $i(0) = i_{\eta, \Phi}^-$.

$$i(\infty) = \frac{2i_{\eta, \Phi}^- \Phi i_{\eta, \Gamma}^-}{i_{\eta, \Phi}^- + i_{\eta, \Gamma}^-} = 2i_{\eta, \Gamma}^- \theta_{\infty} = 2i_{\eta, \Phi}^- \cdot (1 - \theta_{\infty}) \quad (4.187в)$$

$$-\eta \gg \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{1 - |\alpha_{\Phi} - \alpha_{\Gamma}|} \cdot \left(1 + \left| \ln \frac{i_{0, \Gamma}}{i_{0, \Phi}} \right| \right)$$

Для $\theta_0 = 0$ из начальной плотности тока $i(0)^*$ и конечной плотности тока $i(\infty)$ могут быть определены плотности тока $i_{\eta, \Phi}^-$ и $i_{\eta, \Gamma}^-$ для реакций Фольмера и Гейровского на полностью

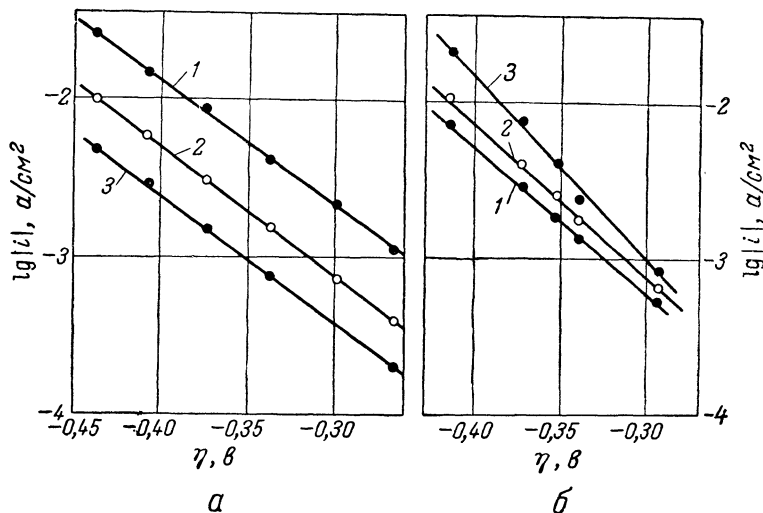


Рис. 249. Катодные поляризационные кривые для реакций Фольмера ($i_{\eta, \Phi}^-$, кривые 1) и Гейровского ($i_{\eta, \Gamma}^-$, кривые 3) и полной реакции (i , кривые 2), полученные на водородном электроде из потенциостатических измерений в 0,5 M растворе H_2SO_4 (по Гершперу и Мелю¹⁶⁹):

а — на Cu: 1 — $\alpha_{\Phi} = 0,54$; 2 — $\alpha = 0,52$; 3 — $\alpha_{\Gamma} = 0,52$;

б — на Ag: 1 — $\alpha_{\Phi} = 0,47$; 2 — $\alpha = 0,45$; 3 — $\alpha_{\Gamma} = 0,35$.

свободной и, соответственно, занятой поверхности. На рис. 249 представлены полученные таким способом данные Гершпера и Меля для серебра и меди в зависимости от перенапряжения. Для значений плотностей токов каждой из реакций выполняется уравнение Тафеля, причем коэффициенты перехода различны в зависимости от условий. Следует отметить, что коэффициент перехода α стационарной поляризационной кривой имеет величину,

* Величина $i(0)$ может быть получена только экстраполяцией на $t = 0$ вследствие перезарядки двойного слоя (пик на рис. 248).

примерно равную наименьшему значению α для $i_{\eta, \Phi}^-$ и $i_{\eta, \Gamma}^-$, как это и следовало ожидать. В случае ртути постоянная времени $\tau = Q_H / (|i_{\eta, \Phi}^-| + |i_{\eta, \Gamma}^-|)$ настолько мала, по-видимому, из-за величины $i_{\eta, \Gamma}^-$, что определение $i_{\eta, \Gamma}^-$ было невозможно. Величина стационарной степени заполнения θ_∞ при больших перенапряжениях составляет на меди около 0,8, а на серебре $\theta_\infty \approx 0,25 \div 0,30$.

Несмотря на эти значения θ_∞ , равновесная степень заполнения θ_0 , по предположению Гершера и Мелья¹⁵⁹, должна быть малой. Но даже и с пренебрежимо малой степенью заполнения θ_0 в уравнении (4.187а) для начальной плотности тока из потенциостатических измерений при включении могут быть вычислены $i_{\eta, \Phi}^-$, $i_{\eta, \Gamma}^-$ и θ_0 , если сделать обоснованные предположения или располагать данными о Q_H . Из постоянной времени $\tau = Q_H / (|i_{\eta, \Phi}^-| + |i_{\eta, \Gamma}^-|)$ и $i(\infty)$ можно было бы определить обе величины $i_{\eta, \Phi}^-$ и $i_{\eta, \Gamma}^-$, а с их помощью из экспериментальных значений $i(0)$ — равновесную степень заполнения θ_0 .

б) Механизм Фольмера — Тафеля

Гершера и Мелья¹⁵⁹ дали выражение для зависимости изменения плотности тока от времени в потенциостатических условиях также для механизма Фольмера — Тафеля. Эта зависимость, конечно, значительно более сложная. После включения катодного перенапряжения η степень заполнения возрастает вплоть до значения θ_∞ .

Катодный ток плотностью

$$i = i_\Phi = (1 - \theta) i_{\eta, \Phi}^- = - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \cdot i_{0, \Phi} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha_\Phi) F}{RT} \eta} \quad (4.188)$$

вызывает изменение степени заполнения

$$Q_H \cdot \frac{d\theta}{dt} = (1 - \theta) \cdot |i_{\eta, \Phi}^-| - \theta^2 i_p \quad (4.188a)$$

Член $\theta^2 i_p$ означает скорость рекомбинации H-атомов, выраженную в электрических единицах. При этом степень заполнения для $t = \infty$ возрастает, по уравнению (4.188a), до

$$\theta_\infty = \frac{|i_{\eta, \Phi}^-|}{2i_p} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{i_p}{|i_{\eta, \Phi}^-|}} - 1 \right) \quad (4.188b)$$

Вследствие этого плотность тока $i(t)$ падает до предельной величины $i(\infty)$

$$i(\infty) = i_{\eta, \Phi}^- \left[1 - \frac{|i_{\eta, \Phi}^-|}{2i_p} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{i_p}{|i_{\eta, \Phi}^-|}} - 1 \right) \right] \quad (4.189)$$

Для зависимости плотности тока от времени $i(t)$ Гершпер и Мель¹⁵⁹ предложили формулу

$$i(t) = i_{\eta, \Phi}^- \left[1 - \frac{|i_{\eta, \Phi}^-|}{2i_p} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{i_p}{|i_{\eta, \Phi}^-|} \cdot \frac{e^{\lambda t - S}}{e^{\lambda t + S}}} - 1 \right) \right] \quad (4.190)$$

где

$$\lambda = - \frac{|i_{\eta, \Phi}^-|}{Q_H} \sqrt{1 + 4 \frac{i_p}{|i_{\eta, \Phi}^-|}} \quad (4.190a)$$

$$S = \sqrt{1 + 4 \frac{i_p}{|i_{\eta, \Phi}^-|}} - 1 \quad (4.190b)$$

На диаграмме ток — время образуется при этом пик, наличие которого Гориutti и Окамото^{245, 246} считали критерием * механизма Фольмера — Тафеля и который они экспериментально обнаружили для никеля.

При наложении механизмов Фольмера — Гейровского и Фольмера — Тафеля, т. е. при параллельном протекании реакций Гейровского и Тафеля, Гершпер и Мель¹⁵⁹ вывели еще более сложную зависимость $i(t)$.

§ 151. Гальваностатические процессы при включении и выключении

a) Механизм Фольмера — Гейровского

Из гальваностатических измерений при включении и выключении, так же как и из потенциостатических измерений при включении, можно сделать некоторые заключения о механизме процессов на водородном электроде. Для больших катодных перенапряжений, когда в реакциях Фольмера и Гейровского можно пренебречь анодными составляющими $i_{\Phi}^+ \ll |i_{\Phi}^-|$ и $i_{\Gamma}^+ \ll |i_{\Gamma}^-|$, для начального перенапряжения η_0 из уравнений (4.84) и (4.103) следует

$$i = -i_{0, \Phi} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Phi})F}{RT} \eta_0} - i_{0, \Gamma} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_{\Gamma})F}{RT} \eta_0} \quad (4.191)$$

Конечное значение перенапряжения η_{∞} получается из уравнения (4.187б) с учетом (4.112). Для $\alpha = \alpha_{\Gamma} = \alpha_{\Phi}$ это соотношение упрощается и принимает вид

$$i = - \frac{2i_{0, \Phi} \cdot i_{0, \Gamma}}{\theta_0 \cdot i_{0, \Phi} + (1-\theta_0) i_{0, \Gamma}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_{\infty}} \quad (4.192)$$

* По Гершперу и Мелю¹⁵⁹, при механизме Фольмера — Гейровского может образоваться пик тока.

а уравнение (4. 191) переходит в

$$i = -(i_{0, \Phi} + i_{0, \Gamma}) \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta_0} \quad (4. 191a)$$

Изменение перенапряжения $\eta_\infty - \eta_0$ в процессе (механизм Фольмера — Гейровского, катодная область) при включении * выражается, согласно этим уравнениям, для $\alpha = \alpha_\Phi = \alpha_\Gamma$

$$\eta_\infty - \eta_0 = -\frac{RT}{(1-\alpha) F} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} \right) \cdot \left[\theta_0 + (1-\theta_0) \cdot \frac{i_{0, \Gamma}}{i_{0, \Phi}} \right] \right\} \quad (4. 193)$$

$$\text{при } i_\Phi^+ \ll |i_\Phi^-|; \quad i_\Gamma^+ \ll |i_\Gamma^-|; \quad \alpha = \alpha_\Phi = \alpha_\Gamma$$

Из уравнения (4. 193) следует, что катодное перенапряжение при включении тока может как *возрастать* ($\eta_\infty - \eta_0 < 0$), так и *снижаться* ($\eta_\infty - \eta_0 > 0$), если не считать первого увеличения от $\eta = 0$ до $\eta = \eta_0$ в течение короткого промежутка времени. Снижение перенапряжения ($\eta_\infty - \eta_0 > 0$) имеет место тогда, когда соотношение $i_{0, \Phi}/i_{0, \Gamma}$ заключено в пределах

$$\left. \begin{aligned} 1 > \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} > \frac{1-\theta_0}{\theta_0} \\ 1 < \frac{i_{0, \Phi}}{i_{0, \Gamma}} < \frac{1-\theta_0}{\theta_0} \end{aligned} \right\} \eta_\infty - \eta_0 > 0 \quad (4. 194)$$

Вне этой области должно иметь место увеличение перенапряжения. Наименьшее значение логарифма в уравнении (4. 193) равно $\ln 0,5$, так что максимальное уменьшение перенапряжения составляет

$$(\eta_\infty - \eta_0)_{\max} = \frac{RT}{(1-\alpha) F} \cdot \ln 2 \quad (4. 195)$$

Возрастание или падение потенциала во времени можно получить из разности $i_\Gamma - i_\Phi = Q_H d\theta/dt$ [по ур. (4. 186)]. Это простое соотношение предполагает, как и при потенциостатических измерениях (§ 150), нерастворимость атомарного водорода в металле. Если это условие выполняется не полностью, то при возникновении или разрушении слоя адсорбированных атомов водорода происходит диффузия атомарного водорода в металл или из него. При некоторых условиях количество этого атомарного водорода может быть значительно больше количества адсорбированного водорода, так что диффузия растворенного водорода приводит к существенному увеличению постоянной времени установления потенциала. На рис. 250 (а также на рис. 253) представлена

* Заряжение двойного слоя при этом не учитывается.

зависимость потенциала от времени после включения тока в гальваностатических условиях. Несмотря на большую плотность катодного тока $i = -20 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$, постоянная времени составляет несколько минут, что связано с большой растворимостью атомарного водорода в палладии.

После выключения тока постоянной плотности потенциал очень быстро* снижается вследствие разряда двойнослойной емкости в соответствии с уравнением Фрумкина²²¹ [см. ур. (4.130)] до

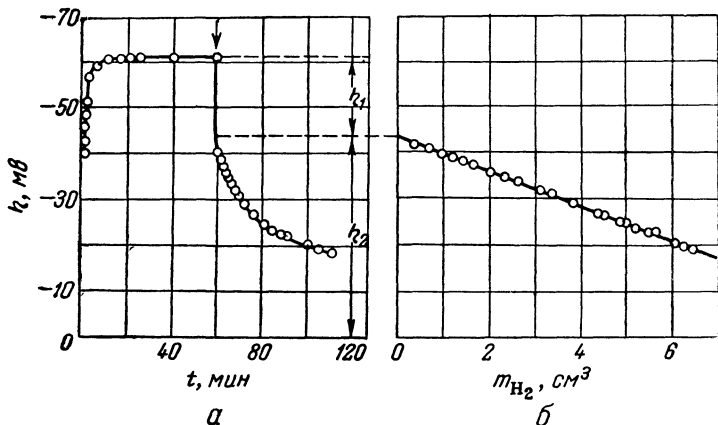
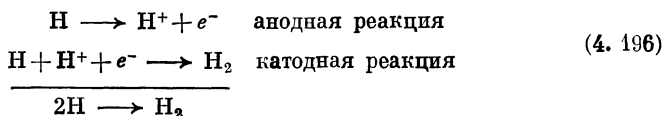


Рис. 250. Зависимость потенциала после включения (увеличение) и после выключения (уменьшение) катодного тока плотностью $i = -20 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ на Pd (палладиевая проволока диаметром 0,5 мм и длиной 49 см) в 2 н. растворе H_2SO_4 при 1 атм H_2 от времени t (а) и от количества выделяющегося в отсутствие тока водорода m_{H_2} (б) (по Клароту и Кнорру²²⁸).

величины, отвечающей перенапряжению η_2 , которая затем продолжает убывать, но уже медленно. Подобные наблюдения были сделаны Фрумкиным и Аладжаловой¹⁴⁰ и Кнорром, Кларотом и сотрудниками^{215, 228, 338, 339} в опытах на палладии. На рис. 250 изображен подобный процесс при выключении. Кларот и Кнорр²²⁸ во время медленного спада перенапряжения η_2 наблюдали одновременно выделение молекулярного водорода (см. рис. 250б). При механизме Фольмера — Гейровского молекулярный водород может образовываться в отсутствие тока вследствие реакций перехода



* Постоянная времени τ спада потенциала $\tau = C_{\text{дв}} b / i = 2 \cdot 10^{-6} / i \text{ сек}$ при $C_{\text{дв}} = 20 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$, $b = 0,1 \text{ в}$ и выражении i в $\text{а} \cdot \text{см}^{-2}$ имеет порядок величины от мксек до мсек.

Эти реакции протекают за счет атомарного водорода, который был растворен в металле (паллади).

Обе реакции перехода [см. ур. (4. 196)] при отсутствии внешнего тока плотностью

$$i = i_{\Phi}(\eta_2) + i_{\Gamma}(\eta_2) = 0 \tag{4. 197}$$

приводят к установлению смешанного потенциала (§ 176), что и объясняет появление остаточного перенапряжения η_2 . При протекании тока i и стационарном перенапряжении η при условии $i_{\Phi}(\eta) = i_{\Gamma}(\eta)$ устанавливается стационарная степень заполнения θ . После выключения тока при той же * степени заполнения и перенапряжении η_2 действительно уравнение (4. 197). При использовании уравнений (4. 109а, б) для i_{Φ} и i_{Γ} после исключения θ получается соотношение

$$e^{-\frac{F}{RT} \eta_2} = \frac{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}} + \frac{i_{0,\Gamma}}{i_{0,\Phi}} \right) \cdot e^{-\frac{F}{RT} \eta}}{e^{-\frac{F}{RT} \eta} + \frac{1}{2} \left(\frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}} + \frac{i_{0,\Gamma}}{i_{0,\Phi}} \right)} \tag{4. 198}$$

при $\alpha_{\Phi} = \alpha_{\Gamma}$, для всех перенапряжений.

Из уравнения (4. 198) для больших катодных и анодных перенапряжений η получается предельная величина

$$\eta_2 = \pm \frac{RT}{F} \cdot \ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{i_{0,\Phi}}{i_{0,\Gamma}} + \frac{i_{0,\Gamma}}{i_{0,\Phi}} \right) \right] \tag{4. 199}$$

Фрумкин и Аладжалова¹⁴⁰ и Кларрот и Кнорр^{215, 228} исследовали η и η_2 на паллади. Экспериментальные данные хорошо соответствуют уравнению (4. 198), что видно из рис. 251 (по данным Кларрота и Кнорра). Отношение $i_{0,\Phi}/i_{0,\Gamma}$ равно значениям

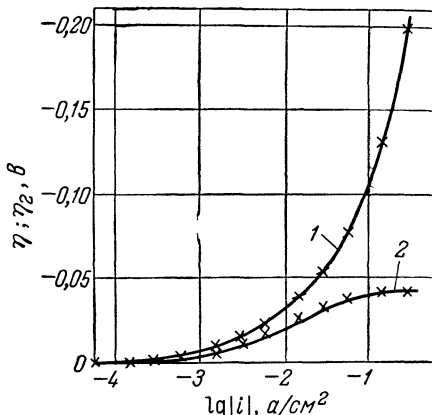


Рис. 251. Зависимость общего перенапряжения от плотности тока (I) и изменение остаточного перенапряжения η_2 после выключения тока плотностью i (2) на Pd в 2 н. H_2SO_4 при 1 атм H_2 (по Кнорру²¹⁵). Кривая 2 рассчитана [по ур. (4. 198)] из величин η при $i_{0,\Phi}/i_{0,\Gamma} = 10,1$ или 0,099 ($\eta_{2, макс} = -41,7 мв$).

* В течение очень короткого времени, пока происходит спад перенапряжения от η до η_2 , изменение θ еще не существенно.

10,1 или 0,099. Зависимость η_2 от времени на рис. 250 обусловлена большой величиной плотностей токов обмена и диффузией растворенного в электролите атомарного водорода к поверхности электрода. Постоянная времени процесса диффузии может быть выражена в виде $\tau = d^2/2D$ (где d — диффузионная длина *, D — коэффициент диффузии); эта величина связана со средним квадратичным смещением. При миллиметровых размерах электрода величина τ оказывается порядка 10^3 сек (см. рис. 250 и 254).

б) Механизм Фольмера — Тафеля

При механизме Фольмера — Тафеля с ростом плотности катодного тока i степень заполнения θ растет, так как скорость рекомбинации должна быть пропорциональна θ^2 . После включения катодного тока степень заполнения, следовательно, возрастает от θ_0 до $\theta \gg \theta_0$. Это увеличение степени заполнения θ , согласно уравнению (4. 109а), связано с увеличением перенапряжения реакции Фольмера. Следовательно, рост перенапряжения после выключения тока (см. рис. 250, а) качественно может быть объяснен с точки зрения механизма Фольмера — Тафеля. Важно, однако, установить, что существенное увеличение η возможно только тогда, когда плотность постоянного катодного тока по порядку величины уже близка к требуемой величине предельной плотности катодного тока.

Рост перенапряжения можно объяснить также по определению Феттера ¹⁵⁶ образованием дополнительного перенапряжения реакции η_p

$$\eta_p = - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\theta(1-\theta_0)}{\theta_0(1-\theta)} \quad (4. 200)$$

в соответствии с уравнением (4. 94). Перенапряжение перехода вследствие изменения θ также претерпевает изменение. Одновременно следует считаться с возникновением диффузионной составляющей перенапряжения η_d , согласно уравнению (4. 127а).

Перенапряжение перехода η_{II} может быть легко определено из измерений при выключении. Величина η_{II} спадает за кратчайший промежуток времени **, необходимый для разрядки двойного слоя, так что остается только остаточное перенапряжение

$$\eta_2 = \eta_p + \eta_d$$

которое уже медленно спадает вследствие выделения молекулярного водорода. Зависимость $\eta_2 = \eta_p (+\eta_d)$ от плотности тока

* Радиус проволоки, толщина пластинки и т. д.

** В течение мсек или мсек, см. сноску на стр. 638.

может быть описана уравнениями (4. 85) и (4. 91), а также представлена на рис. 202. В противоположность случаю, приведенному на рис. 251, здесь следует ожидать появления не предельного перенапряжения, а предельной плотности *катодного* тока $i_{p, k}$.

§ 152. Явления передачи водородного перенапряжения через металлические мембраны и диффузия растворенного атомарного водорода

Еще Нернст и Лессинг³⁴⁰, а позднее Друккер³⁴¹ и Кобозев и Монбланова³⁴² сделали наблюдение, что часть перенапряжения водорода на находящейся под током стороне палладиевой мембраны (рис. 252) может быть также измерена на другой, не находящейся под током, стороне этой мембраны. Это явление наблюдается, когда мембрана полностью разделяет оба электролита*, и можно сказать с уверенностью, что ток на другой стороне протекать не может. Впервые количественные наблюдения этого явления были выполнены Фрумкиным и Аладжаловой¹⁴⁰ на палладии, Фишером и Хайлингом²¹³ и Багоцкой и Фрумкиным³⁴³ на железе и Феттером и Кнааком** на платине.

Фрумкин и Аладжалова провели наблюдения на палладиевой фольге толщиной от 20 до 50 *мк*. После выключения катодного тока перенапряжение на той стороне, которая была под током, довольно быстро снижается до величины, еще раньше измеренной на той стороне мембраны, которая не была под током (см. рис. 253). В конце концов перенапряжение на обеих сторонах мембраны одинаково медленно снижается при одновременном выделении растворенного водорода. Обсуждавшееся в § 151 перенапряжение η_2 может быть измерено этим методом на неполяризуемой стороне электродной мембраны и использовано для определения концентрации H-атомов и механизма процессов.

Явление передачи перенапряжения на неполяризуемую сторону мембраны вызвано, очевидно, диффузией атомарного водорода через мембрану. При этом нужно выделить три обстоятельства:

1) скорость выделения водорода по суммарной реакции $2H \rightarrow H_2$ (механизм Фольмера — Гейровского или Фольмера — Тафеля) на неполяризуемой диффузионной стороне и связанное с этим установление потенциала;

2) градиент концентрации при стационарной диффузии через мембрану и вытекающее из этого различие концентраций на обеих сторонах мембраны;

* Между обоими электролитами отсутствует электролитическое соединение.

** Неопубликованные данные.

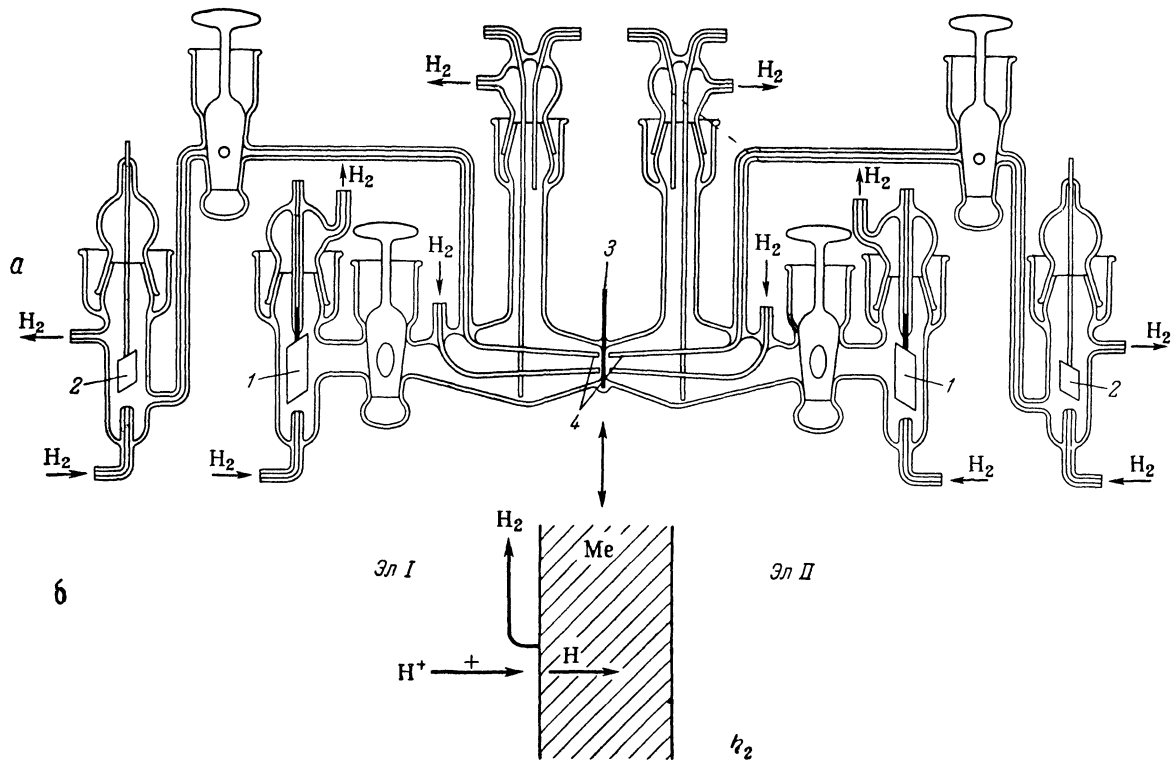


Рис. 252 Схемы прибора ¹⁴⁰ (а) и фазовых границ (б) при исследовании передачи перенапряжения на диффузионную сторону (II) металлической мембраны вследствие диффузии растворенных атомов водорода (Me/Эл I — поляризуемая сторона, Me/Эл II — неполяризуемая):

1 — вспомогательные электроды, 2 — электроды сравнения, 3 — мембрана, 4 — капилляры Лuggина — Габера.

3) установление во времени стационарного распределения концентраций благодаря диффузии от поляризуемой стороны мембраны и связанное с этим достижение во времени конечного значения η_2 .

Изменение диффузии от стороны I к стороне II во времени должно следовать второму закону Фика с распределением концентраций в мембране по уравнению (2. 201), или, точнее, (2. 210). Время достижения постоянных концентраций и тем самым постоянных перенапряжений на неполяризуемой стороне II должно поэтому расти с δ^2 , т. е. с увеличением квадрата толщины мембраны

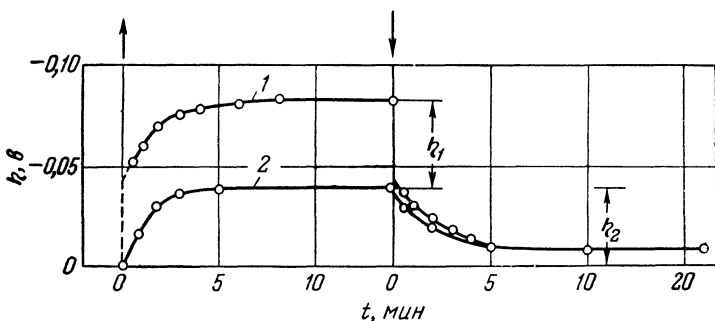


Рис. 253. Зависимость перенапряжения на поляризуемой (1) и неполяризуемой (2) сторонах палладиевого электрода (мембраны) от времени t в 1 н. растворе H_2SO_4 при $i = -10 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ (по Фрумкин и Аладжаловой ¹⁴⁰).

б. Данные Феттера и Кнаака (рис. 254) на платиновой фольге толщиной от 10 до 100 мк подтверждают это соотношение.

Относительно большая скорость v выделения водорода на стороне II при заданных толщине мембраны и коэффициенте диффузии D приводит к существенной разнице концентраций, зависящей от этих величин, откуда, в свою очередь, вытекает зависимость перенапряжения η_2 на стороне II от величин δ , D и v . Феттер и Кнаак на платине и Хор и Шульдинер ²¹⁰ на палладии установили в соответствии с этим, что перенапряжение η_2 на диффузионной стороне возрастает с уменьшением толщины мембраны δ , в то время как Фрумкин и Аладжалова ¹⁴⁰ не наблюдали зависимости от толщины палладиевой мембраны. Первый случай согласуется с представлением о том, что самым медленным процессом является диффузия, а второй — скорость выделения v водорода.

Как для перенапряжения η (поляризуемая сторона I), так и для η_2 (диффузионная сторона II) в известных пределах действительно тафелевское соотношение $\eta = a + b \lg i$ (по данным Фишера и Хайлинга ²¹³ для железа, Хора и Шульдинера ²¹⁰ для палладия

и Феттера и Кнаака для платины). Однако коэффициент b для η_2 имел величину от 20 до 40 мв, в то время как для $\eta - b \approx \approx 120$ мв. Добавка ингибиторов к электролиту I (с поляризуемой стороны), по Фишеру и Хайлингу²¹³, приводит к существенному увеличению перенапряжений на обеих сторонах, а по данным Багоцкой и Фрумкина³⁴³ для железа — только на поляризуемой стороне. При этом после добавления ингибитора уменьшается определяемое волюмометрически количество диффундирующего водорода.

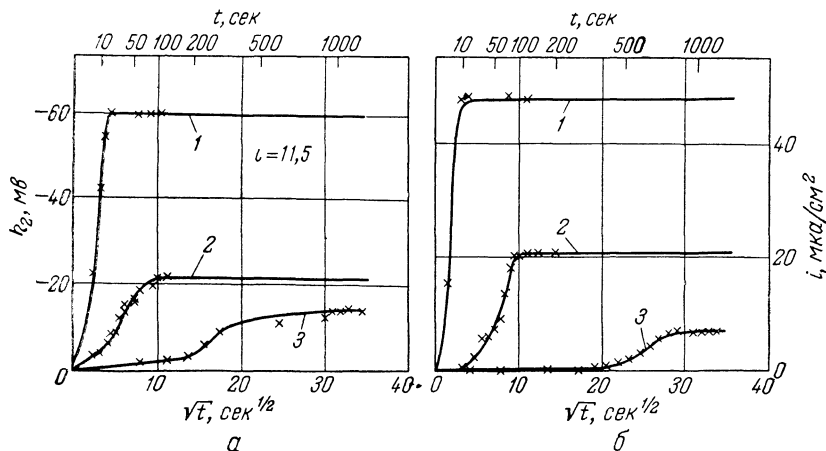


Рис. 254. Зависимость перенапряжения ($i = 11,5$ ма·см⁻², $\eta = -340$ мв) на неполяризуемой стороне мембраны (а) и плотности анодного тока ($i = 0$, $\eta = 0$) окисления водорода (б) от времени (в 1 н. H₂SO₄ при 1 атм H₂) при диффузии водорода через платиновую мембрану различной толщины (по неопубликованным данным Феттера и Кнаака):

1 — 10 мк; 2 — 30 мк; 3 — 100 мк.

Количество диффундирующего через мембрану водорода можно определить из величины эквивалентного анодного тока (при потенциостатических условиях) на диффузионной стороне по Феттеру и Кнааку или из скорости восстановления специально добавляемого окислителя (Ce⁴⁺) атомарным водородом по Шульдинеру и Хору³⁴⁴. Указанные авторы исследовали при этом зависимость количества водорода от плотности катодного тока и толщины мембран на платине и палладии³⁴⁴. Различные эффекты, вызываемые диффундирующим через железо водородом, исследовала Багоцкая^{345, 346}.

Но все эти процессы до сих пор еще не настолько изучены, чтобы можно было делать количественные выводы о механизме

перенапряжения водорода. Однако они могут быть использованы для исследования изменений степени заполнения поверхности электрода.

§ 153. Растворимость атомарного водорода в металлических электродах

Растворимость атомарного водорода в электродном металле вместе с процессом диффузии играют большую роль в том, что перенапряжение водорода устанавливается медленно, возможно в течение минут и даже часов. Водород растворяется прежде всего в платиновых металлах, металлах группы железа (железо, кобальт, никель), в ничтожных количествах в серебре, меди, хrome, молибдене и совсем не растворяется в ртути. Особенно интенсивно поглощают атомарный водород металлы, образующие гидриды. К ним относятся лантан, церий, титан, цирконий, торий, ванадий, ниобий и тантал.

Особенно подробно зависимость растворимости водорода в металле от давления была изучена на примере палладия. Самсон — Химмельштерн^{347, 348} и Перминов, Орлов и Фрумкин³⁴⁹ для системы H_2 — газ/металлический палладий, а также Хитцлер, Кнорр и Мертенс³³⁸ и Федорова и Фрумкин³²⁵ для системы H_2 — газ/раствор/палладий путем снятия кривых зарядки установили необычный ход растворимости. Выраженная через отношение концентраций атомов $[H]/[Pd]$ растворимость в очень большой области давлений может быть описана логарифмическим соотношением

$$\lg p_{H_2} = a + b \frac{[H]}{[Pd]} \quad (4. 201)$$

Коэффициент b , по Федоровой и Фрумкину³²⁵, связан с увеличением объема палладия при поглощении водорода и сжимаемостью. Уравнение (4. 201) подтверждается данными Федоровой, Перминова, Орлова и Фрумкина^{325, 349} (рис. 255). Подобную зависимость от давления для платины нашли Фрумкин и Шлыгин¹⁵² и Мазинг и Лауэ³⁵⁰.

Сплавы палладия с водородом, по Лехеру³⁵¹ и Джиллеспау с сотр.^{352, 353}, при малых концентрациях водорода существуют в виде α -фазы с концентрацией насыщения $[H]/[Pd] = 0,03$, а при больших концентрациях — в виде β -фазы, содержание водорода в которой $[H]/[Pd] \geq 0,57$. При содержании водорода от 0,03 до 0,57 α - и β -фазы находятся в равновесии, образуя смешанные кристаллы. По Фрумкину и Аладжаловой¹⁴⁰, при давлении H_2 , равном 1 атм, содержание водорода в палладии соответствует

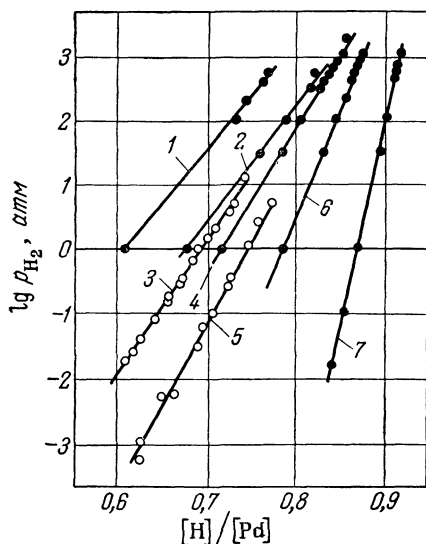


Рис. 255. Зависимость отношения атомных концентраций $[H]/[Pd]$ (β -фаза) при растворении водорода в палладию от парциального давления водорода для различных температур (1, 2, 4, 6, 7 — по адсорбционным измерениям Перминова, Орлова и Фрумкина³⁴⁹; 3, 5 — по электрохимическим измерениям Федоровой и Фрумкина³²⁵):

1 — $t = +100^\circ \text{C}$, 2 — $t = +50^\circ \text{C}$, 3 — $t = +20^\circ \text{C}$, 4 — $t = 0^\circ \text{C}$, 5 — $t = -32^\circ \text{C}$, 6 — $t = -32^\circ \text{C}$, 7 — $t = -78^\circ \text{C}$

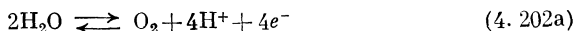
и Аладжаловой¹⁴⁰ было проведено также исследование скорости превращения α -фаза \rightleftharpoons β -фаза.

В. КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

§ 154. Равновесный потенциал

а) Кислородный электрод

Известно, что равновесный потенциал ϵ_0 кислородного окислительно-восстановительного электрода с суммарной электродной реакцией в кислом растворе

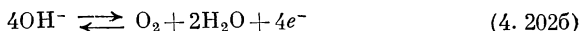


* Фрумкин и Аладжалова¹⁴⁰ находили содержание водорода из кривых заряжения, а Хор и Шульдинер³⁵⁴ — из измерений электрического сопротивления сплава Pd — H.

отношению $[H]/[Pd] = 0,68$ (при 18°C), а по Хору и Шульдинеру³⁵⁴ — $[H]/[Pd] = 0,61$ при (26°C) *. Следовательно, при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ существует чистая β -фаза. Логарифмический закон [см. ур. (4.201), рис. 255] сохраняется и для β -фазы.

При термодинамическом равновесии β -фаза принимает равновесный потенциал ($\eta = 0$) водородного электрода с $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$. β -Фаза, находящаяся в равновесии с α -фазой, имеет меньшее давление водорода и, в соответствии с этим, подобный палладиевый электрод принимает более положительный потенциал, который в области существования α - и β -фаз не зависит от среднего соотношения концентраций $[H]/[Pd]$. Фрумкин и Аладжалова¹⁴⁰ нашли, что этот потенциал равен $+0,058 \text{ в}$, а Хор и Шульдинер³⁵⁴ — $+0,050 \text{ в}$. Эти хорошо совпадающие значения постоянны в широком интервале содержания водорода в палладию. Фрумкин

и в щелочном растворе



практически не устанавливается.

Уравнение Нернста для кислородного окислительно-восстановительного потенциала, используя уравнения (4. 202), можно представить в виде

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln p_{\text{O}_2} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4. 203\text{а})$$

$$\varepsilon_0 = E'_0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln p_{\text{O}_2} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{OH}^-} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4. 203\text{б})$$

Следовательно, равновесный потенциал ε_0 должен меняться на $2,303 RT/F = 59,2 \text{ мв}$ (при 25°C) на единицу рН во всей области рН и на $2,303 RT/4F = 14,8 \text{ мв}$ (25°C) при десятикратном изменении давления кислорода *.

В гальваническом элементе, состоящем из кислородного и водородного электродов в одном и том же электролите, протекает реакция $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Из свободной энтальпии этой реакции сначала Нернст и Вартенберг³⁵⁵ и Люис^{356, 357} и позднее с несколько уточненными величинами Брэнстед³⁵⁸ и Люис и Рэндол³⁵⁹ вычислили нормальный потенциал E_0 **: $E_{0, \text{h}} = +1,227 \text{ в}$ (при 25°C). Поскольку значение ионного произведения воды $K = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$, из уравнения (4. 203) следует, что $E'_{0, \text{h}} = +0,400 \text{ в}$ (при 25°C).

Экспериментально найденные значения потенциала, устанавливающегося в отсутствие тока, в общем лежат в пределах от $+0,8$ до $+0,9 \text{ в}$ ***. Лучшие из ранее определенных значений³⁶⁰⁻³⁶⁵ лежали в пределах от $+1,07$ до $+1,12 \text{ в}$ ****. Ройтер и Ямпольская³⁶⁶ нашли значения уже в пределах от $+1,14$ до $1,31$, но только Бокрис и Хак³⁶⁷ после тщательного катодного и анодного предэлектролиза смогли экспериментально подтвердить теоретическое значение потенциала для различных давлений кислорода и концентраций H_2SO_4 . Экспериментально полученный нормальный потенциал равен $E_0 = +1,24 \pm 0,03 \text{ в}$.

* Активность воды определяется парциальным давлением водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ электролита из $a_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2\text{O}}^0$. Для разбавленного электролита $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1/p_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

** Эта величина называется также «напряжением разложения» воды.

*** При этих значениях начинается образование анодных слоев с хемосорбированным кислородом.

**** Уменьшение толщины металлических электродов до 10^{-4} мм также не приводит к облегчению установления равновесия (Бейн⁴⁸⁵).

На рис. 256 представлена зависимость потенциала от давления. Экстраполяция поляризационных кривых Бокриса и Хака³⁶⁷ также приводит к теоретическому значению равновесного потенциала, как это смог приблизительно установить уже Хор³⁶⁸. Существенным при этом является отсутствие даже ничтожных следов посторонних окислителей и восстановителей. В концентри-

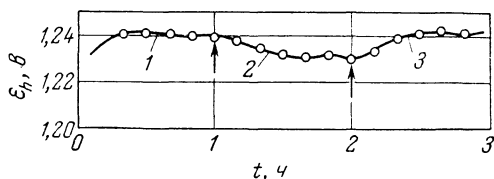


Рис. 256. Зависимость кислородного окислительно-восстановительного потенциала на Pt (по отношению к водородному электроду при 1 атм в том же растворе) от времени при разном парциальном давлении кислорода после тщательной катодной (24 ч, 10^{-2} а.с.м⁻²) и анодной (48 ч, 10^{-2} а.с.м⁻²) очистки предэлектролизом (по Бокрису и Хаку³⁶⁷):

1 — $p_{O_2} = 1$ атм; 2 — $p_{O_2} = 0,09$ атм ($p_{He} = 0,91$ атм); 3 — $p_{O_2} = 1$ атм.

рованной азотной кислоте Феттеру³⁶⁹ на опыте удалось наблюдать установление теоретического значения обратимого кислородного потенциала $\epsilon_h = +1,28$ в*.

Габер с сотрудниками³⁷⁰⁻³⁷³ смогли получить на опыте теоретические значения потенциала концентрационных цепей с гремучим газом и кислородом на платине и золоте в расплавах стекла и фторфосфора при 500—1100° С.

б) Перекисно-водородные окислительно-восстановительные электроды

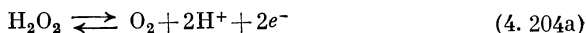
В полярографии, а также при электрохимическом восстановлении кислорода на твердых металлах на осциллограммах появляются промежуточные волны, характерные для H_2O_2 . Равным образом электрохимическое окисление H_2O_2 ведет к выделению O_2 . Необходимо поэтому принять во внимание возможное участие перекиси водорода в процессе, протекающем на кислородном электроде.

Теперь нужно обсудить равновесные потенциалы, связанные с наличием H_2O_2 .

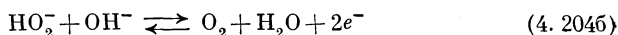
* В этом случае потенциал устанавливается благодаря равновесию $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ при измерении окислительно-восстановительного потенциала системы HNO_3/HNO_2 .

Перекись водорода электрохимически может и окисляться, и восстанавливаться. При окислении протекают суммарные электродные реакции:

в кислой среде



в щелочной среде



с равновесным потенциалом (соответственно)

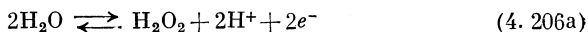
$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{O}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (4.205a)$$

$$\varepsilon_0 = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{O}_2} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{HO}_2^-} + \left(\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \right) \quad (4.205б)$$

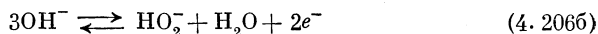
Нормальный потенциал в уравнениях (4.205), по Люису и Латимеру^{359, 374, 375} и Борнеману³⁷⁶, составляет $E_{0,h} = +0,68$ в и соответственно $E'_{0,h} = -0,08$ в^{377-379*}. В той области рН, где H_2O_2 почти полностью диссоциирована, зависимость от рН уменьшается, согласно уравнению (4.205б), до $2,303 RT/2F = = 29,6$ мв/ед. рН.

С другой стороны, с участием H_2O_2 могут протекать суммарные электродные реакции:

в кислой среде



в щелочной среде



с равновесным потенциалом (соответственно):

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.207a)$$

$$\varepsilon_0 = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{HO}_2^-} - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-} + \left(\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \right) \quad (4.207б)$$

Нормальные потенциалы в уравнениях (4.207), по Латимеру³⁷⁴ на основании термодинамических данных Люиса и Рэндола^{359, 375}, имеют значения $E_{0,h} = +1,77$ в и $E'_{0,h} = +0,88$ в³⁷⁸. Зависимость от рН в области рН, где имеет место практически полная диссоциация H_2O_2 , возрастает теперь до величины $2,303 \cdot 3RT/2F = = 88$ мв/ед. рН.

* Берль³⁷⁷ приводит экспериментально найденное значение $E_{0,h} = -0,0416$ в (при 27 °С).

Существенно более положительное значение нормального потенциала в уравнениях (4. 207) по сравнению с его значением в (4. 205) показывает, что H_2O_2 в водном растворе при атмосферном давлении не является термодинамически стабильным веществом (см. также § 258).

§ 155. Образование и восстановление окисного слоя

а) Толщина слоя

Анодное выделение кислорода происходит на металлах, покрытых окисными, в большинстве случаев очень тонкими слоями с электронной проводимостью*. Толщина их колеблется в пределах от толщины мономолекулярного слоя до примерно 100 Å. Свойства этих слоев очень существенно влияют на величину кислородного перенапряжения. Это особенно отчетливо было показано Ефимовым и Изгарышевым³⁸⁰ (см., например, рис. 263).

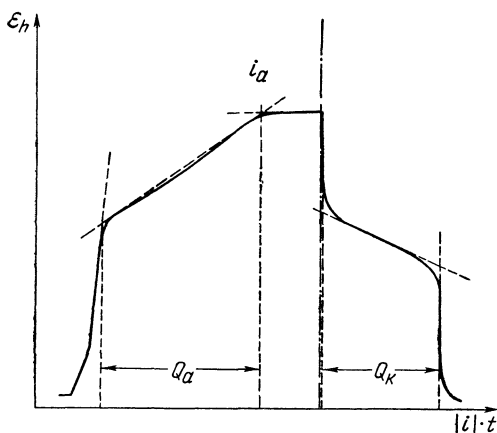


Рис. 257. Схематическое изображение кривой зарядания (зависимость потенциала ϵ_h от количества электричества Q) при образовании и восстановлении окисных слоев (хемосорбированных слоев).

потенциала выделения кислорода, как это было показано на рис. 238 для платины (по Брайтеру, Кнорру и Фелькю²³⁶) или (схематически) на рис. 257. Количество электричества $Q_a = i_a t_a$ расходуется в данном случае на образование окисла или

* Слой должен обладать электронной проводимостью с тем, чтобы электроны, освобождающиеся на его поверхности при выделении O_2 по уравнению (4. 202), могли стекать на металл. Пленки на некоторых металлах, например на алюминии, титане, тантале и других, препятствуют анодному выделению O_2 при нормальных перенапряжениях (порядок величины $\eta \sim 1\theta$) именно вследствие недостаточной электронной проводимости.

хемосорбцию кислорода. При пропускании катодного тока плотностью i_k образовавшийся кислородсодержащий слой восстанавливается с потреблением количества электричества $Q_k = |i_k| t_k$ (рис. 257). Кривые заряжения, подобные показанным на рис. 257—259 и 262, были описаны многими авторами, группировавшимися вокруг Боудена³¹³, Батлера^{314, 316 381, 382}, Эрш-

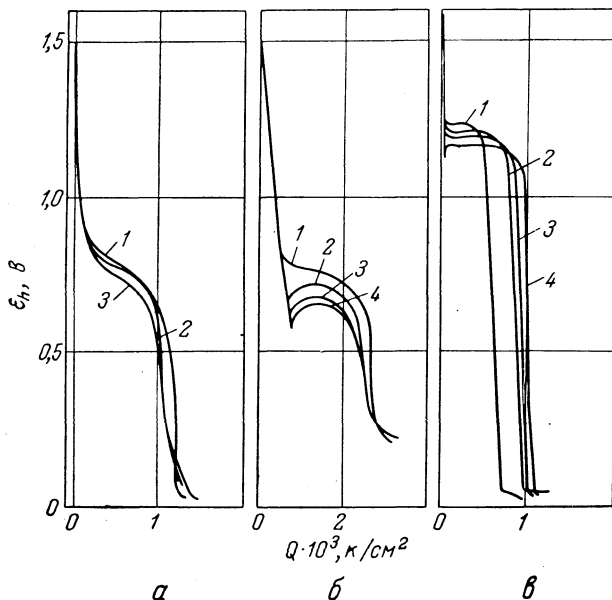


Рис. 258. Зависимость хода катодных кривых заряжения $\epsilon_h(Q)$ от плотности тока в 1 н. растворе H_2SO_4 при $25^\circ C$ после снятия полных анодных кривых заряжения (по Феттеру и Берндту³⁸⁷):

- а — на Pt (гладкая): 1 — $i = -0,5 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$; 2 — 5; 3 — 60;
 б — на Pd (гладкий): 1 — $i = -2 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$; 2 — 60; 3 — 120; 4 — 240;
 в — на Au (гладкое): 1 — $i = -1 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$; 2 — 5; 3 — 15; 4 — 60.

лера и Фрумкина^{318, 383-385}, Хиклинга^{320, 324}, Брайтера и Кнорра^{236, 386}, Феттера и Берндта³⁸⁷ и других авторов^{388, 389}.

Из многих исследований^{236, 313, 316, 320, 324, 381, 382, 387}, выполненных с использованием плотностей тока в пределах от $\text{мка} \cdot \text{см}^{-2}$ до $\text{а} \cdot \text{см}^{-2}$, следует, что количество электричества Q_a (по порядку величины $2 \cdot 10^{-3} \text{ к} \cdot \text{см}^{-2}$) не зависит от плотности анодного тока. Некоторыми из этих авторов^{316, 381, 386} было установлено, что количество электричества Q_k (того же порядка величины, что и Q_a) также не зависит от плотности тока (i_k). На рис. 258

показаны подтверждающие это катодные кривые заряжения, полученные Феттером и Берндтом³⁸⁷. Однако для золота установлено возрастание количества электричества Q_K вдвое с ростом i_K .

Из величин количества электричества Q_a и Q_K вытекает, что следует иметь в виду образование моноатомных кислородных слоев*, если для фактора шероховатости (отношение величин истинной и геометрической поверхностей) принять величину в пределах от 2 до 3. Эти наблюдения были сделаны в основном для платины^{236, 313, 314, 316, 318, 320, 381-389}, а также для палладия^{382, 387}, иридия^{324, 387} и золота^{324, 380, 381}. На пассивном железе, по исследованиям Тронстада и сотр.³⁹⁰⁻³⁹², Бонгеффера^{393, 394}, Феттера³⁹⁵⁻³⁹⁷, Вайля³⁹⁸, Шварца³⁹⁹, Кабанова и сотр.⁴⁰⁰⁻⁴⁰², образуются многоатомные слои толщиной от 50 до 100 Å. На никеле, хrome и других пассивирующихся металлах также могут существовать многоатомные слои, на которых протекает анодное выделение O_2 .

Интересно отметить, что отношение Q_K/Q_a в самых различных исследованиях колеблется между 0,5 и 1. Боуден³¹³, Пирсон и Батлер³¹⁶ и Хиклинг^{320, 324} установили, что на платине и золоте $Q_a = Q_K$. Батлер, Армстронг, Химсворт и Древер^{314, 381, 382}, а также Феттер и Берндт³⁸⁷ нашли для платины, палладия и золота $Q_K \sim 0,5 Q_a$. Установлено, что только измерения при высоких плотностях тока (вплоть до $4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$) дают $Q_K = Q_a$. В представленных на рис. 258 измерениях на золоте, очевидно, имеет место переход от $Q_K = 0,5 Q_a$ к $Q_K = Q_a$. Феттер и Берндт³⁸⁷ объясняют это тем, что при малых плотностях тока восстановление идет только до H_2O_2 .

По измерениям Батлера с сотр.^{314, 381, 382}, Обручевой³⁸⁵ и Феттера и Берндта³⁸⁷ толщина слоя на платине^{314, 381, 385, 403}, палладии^{382, 387} и золоте^{381, 387} все еще, хотя и очень медленно, возрастает при продолжительном анодном выделении кислорода. Этим объясняется подробно изученное Ефимовым и Изгарышевым³⁸⁰ возрастание кислородного перенапряжения во времени.

Прерывное снятие анодных кривых заряжения с последующим снятием катодных кривых на гладком золоте в 0,1 н. растворе H_2SO_4 показано на рис. 259. Подобные исследования были проведены Батлером с сотр.^{316, 381} на платине и золоте. В соответствии с постепенным образованием кислородсодержащего слоя во время снятия анодной кривой заряжения растет и количество

* Название этих слоев окисными, хемисорбированными или адсорбционными является вопросом терминологии.

электричества Q_K , как это следует из рис. 259*. Соответствующие наблюдения ³⁸¹ были сделаны и при прерывном снятии катодных кривых заряжения с последующим снятием анодных

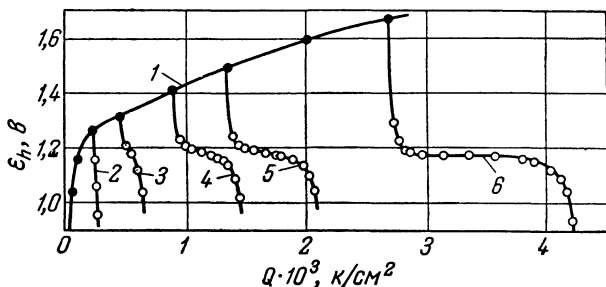


Рис. 259. Образование и восстановление кислородного слоя при прерывании анодной кривой заряжения 1 с последующим снятием катодных кривых заряжения 2, 3, 4, 5, 6 на гладком золоте при $i_a = +4,5 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$, $i_K = -4,5 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$ (по Армстронгу, Химсворту и Батлеру ³⁸¹).

кривых. Отсюда следует вывод, что образование или восстановление кислородсодержащего слоя наступает только в начале более пологой части анодной и, соответственно, катодной кривой заряжения.

По измерениям Беккера и Брайтера ³⁸⁶, толщина слоя растет с увеличением значения задаваемого в потенциостатических условиях потенциала до выделения кислорода. Однако Феттер и Берндт установили, что толщины слоев при потенциостатических измерениях даже

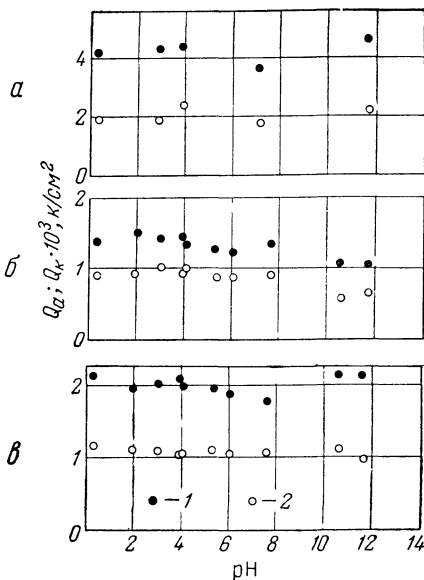


Рис. 260. Зависимость величин количества электричества Q_a (1) и Q_K (2), расходуемого при образовании и восстановлении окисных слоев на Pd (а) при $i = \pm 20 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$, Au (б) и Pt (в) при $i = \pm 5 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$ при 25° С от рН (по Феттеру и Берндту ³⁸⁷).

* Величина Q_K на золоте и в этом случае несколько меньше Q_a (восстановление только до H_2O_2).

недельной длительности все же не становятся даже приблизительно одинаковыми в тех случаях, когда исходная поверхность свободна от кислорода или полностью им покрыта (выделение O_2). Вместе с тем толщина слоя не отвечает термодинамически обратимому покрытию кислородом.

В результате обстоятельных исследований Феттера и Бердта³⁸⁷ количества электричества Q_k и Q_a из катодных и анодных кривых заряжения может быть сделан вывод о приблизительном постоянстве толщины слоев на платине, палладии и золоте во всей области рН. На рис. 260 представлены измеренные на этих металлах значения. По работам Батлера и сотр.^{316, 381, 382}, Хиклинга^{320, 324}, Залкинд и Эршлера³⁸³ и Эль Ваккада и Эмара³⁸³, при сравнении кривых заряжения в сильно кислых и щелочных растворах уже может быть констатировано постоянство Q_a и, соответственно, Q_k .

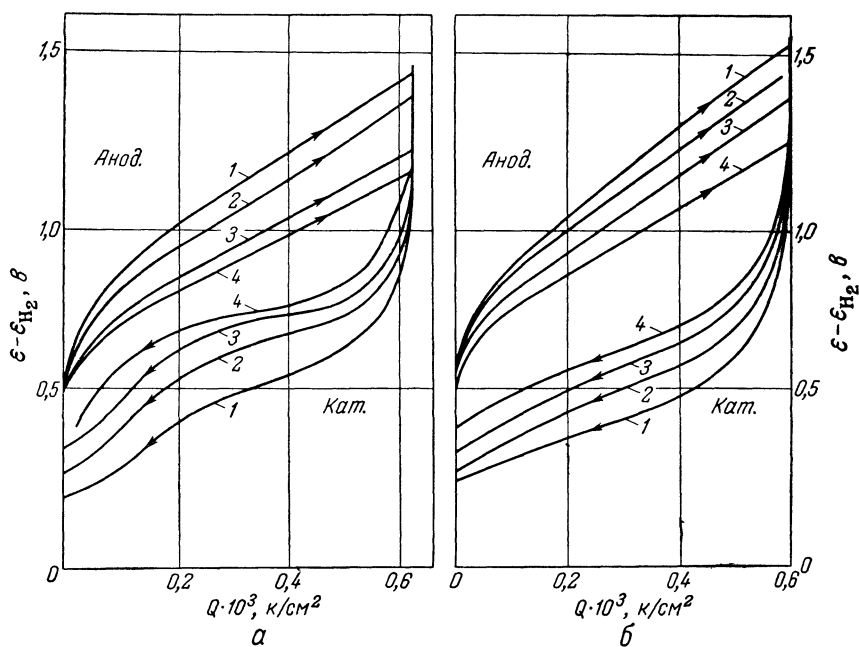


Рис. 261. Зависимость хода кривых заряжения, снятых на Pt (гладкая) при наложении анодных и следующих за ними катодных импульсов тока в 0,01 н. H_2SO_4 + 1 н. Na_2SO_4 (а) и 0,01 н. $NaOH$ + 1 н. Na_2SO_4 (б) от плотности тока (по Залкинд и Эршлеру³⁸³):

1 - $i = \pm 42 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$, 2 - $i = \pm 9,4 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$; 3 - $i = \pm 1,6 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$;
4 - $i = \pm 0,16 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$.

б) Потенциал

Значения потенциала при снятии анодных и катодных кривых заряжения, по данным Залкинд и Эршлера³⁸³ и Феттера и Берндта³⁸⁷, сильно зависят от плотности тока, что для катодных токов можно было видеть по рис. 258. На рис. 261 изображены результаты импульсных измерений Залкинд и Эршлера³⁸³. На электрод накладывался анодный импульс и тотчас же равный ему катодный импульс тока it (потенциал измерялся по отношению к потенциалу

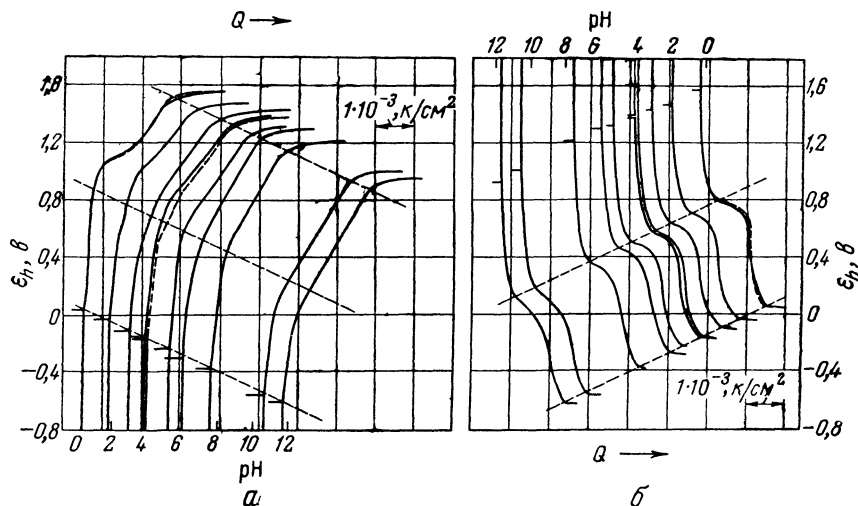


Рис. 262. Зависимость хода анодных (а) и катодных (б) кривых заряжения $\epsilon_h(Q)$, снятых на Pt (гладкая) при $i = \pm 5 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ и 25°C от pH; наклон штриховых прямых — $59,2 \text{ мв}$ на единицу pH (по Феттеру и Берндту³⁸⁷).

водородного электрода в том же растворе). Как и в исследованиях Феттера и Берндта³⁸⁷, независимо от pH, приблизительно выполняется тафелевское соотношение $\epsilon = a + b \lg |i|$ с $b \approx \pm 0,1 \text{ в}$ для анодных и катодных токов.

Во всей области pH в основном сохраняется и форма полных анодных и катодных кривых заряжения (на платине, палладии и золоте), как это показано на рис. 262 для платины. Кривые заряжения сдвигаются примерно на 59 мв на единицу pH к более отрицательным значениям потенциала, так что при отсчете от потенциала водородного электрода в том же растворе положение кривых не меняется (см. рис. 261). Такое же наблюдение на других примерах было сделано также Батлером и сотрудниками^{316, 381, 382}, Хиклингом^{320, 324} и Эль-Ваккадом и Эмаром³⁸⁹.

Такое поведение кривых заряжения указывает на установление термодинамически обратимого потенциала. Однако этому противоречит сильная зависимость потенциала от плотности тока и связанное с ней появление гистерезиса между анодными и катодными кривыми заряжения. Обратимый потенциал должен был бы лежать между кривыми 4 рис. 261. Объяснение этого расхождения, а также линейного возрастания потенциала в анодной части до сих пор еще отсутствует.

Нужно еще отметить, что Эршлер, Деборин и Фрумкин^{318, 323}, Обручева³⁸⁵, Нестерова и Фрумкин³⁸⁴ и Калиш и Бурштейн⁴⁰⁴ установили глубокое сходство катодных кривых заряжения, полученных после окисления кислородом, с кривыми заряжения, полученными после анодного окисления.

§ 156. Анодное выделение кислорода

Заметное анодное выделение кислорода ($i \approx 10^{-6} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$) происходит только при весьма больших перенапряжениях, порядка 0,3—0,4 в. Подобные наблюдения были сделаны для большого числа металлов рядом исследователей^{183, 164, 405 - 413}, которые часто измеряли только «наименьшее перенапряжение» при начинающемся видимом образовании пузырьков. Такое большое перенапряжение обуславливает трудность установления обратимого кислородного потенциала. Зависимость потенциала от плотности тока отвечает тафелевскому уравнению. Это соотношение для широкого интервала плотностей тока установили еще Вестхауер⁴¹⁴ на платине, иридии и родии и Бенневитц²³³, но подробно исследовали только Боуден⁴¹⁵ и Хор³⁶⁸ для платины. Хотя перенапряжение кислорода было предметом детальных исследований, механизм реакций все еще не выяснен. Из работ, посвященных платине, нужно назвать работы Касселя и Крумбайна¹⁷¹, Ройтера и Ямпольской³⁶⁶, Хиклинга и Хилла⁴¹⁶, Риуса, Лописа и Гандиа⁴¹⁷, Хейфеца и Ривлина⁴¹⁸, Бека и Моултона⁴¹⁹, Каганович, Геровича и Еникеева⁴²⁰, Ефимова и Изгарышева³⁸⁰ и Бокриса и Хака³⁶⁷. Перенапряжение на никеле в щелочном растворе исследовали Томпсон и Кей⁴²¹, Волчкова и Красильщиков⁴²² и Антонова⁴²³, Физейский и Турьян⁴²⁴, Гантман и Луковцев⁴²⁵ и Елина, Борисова и Залкин⁴²⁶, а в кислоте — Феттер и Арнольд⁴²⁷. Перенапряжение на свинце (или на двуокиси свинца) изучали Кассель и Крумбайн¹⁷¹, Сугино, Томонари и Такахашаи⁴²⁸, Грюнбаум и Ирибарне⁴²⁹ и Джонс, Линд и Уинн-Джонс⁴³⁰. Хиклинг и Хилл⁴¹⁶ провели также исследования на золоте и кобальте. Во всех этих работах было подтверждено тафелевское соотношение с $b = 0,12 \text{ в} (\approx 2,303 RT/0,5 F)$.

Однако количественное совпадение значений коэффициентов уравнения Тафеля в сравнимых измерениях не очень хорошее; это относится как к величине a , так и к b . Это, по-видимому, связано с влиянием предшествующей поляризации, которая сказывается на свойствах (толщине) окисного слоя (см. § 155). На рис. 263 показано влияние длительности предварительной анодной поляризации на вид тафелевских прямых при выделении кислорода на платине (по Ефимову и Изгарышеву³⁸⁰). Это влияние было обнаружено во всей области концентраций серной кислоты — от 1 до 35,87 н. Подобное влияние предварительной поляризации на ход тафелевских прямых наблюдали Джонс, Линд и Уинн-Джонс⁴³⁰ также на двуокиси свинца ($b = 0,118$ в). Если предварительная поляризация была недостаточной, то во время снятия поляризационной кривой свойства окисного слоя могут существенно изменяться, что может привести к искажению кривой (например, кривая I на рис. 263).

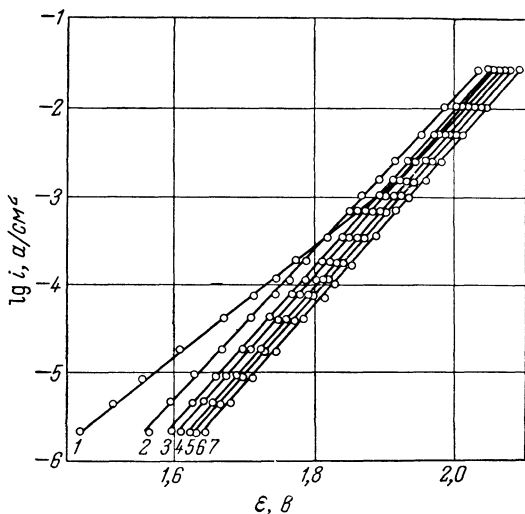


Рис. 263. Зависимость хода поляризационных кривых при анодном выделении кислорода на Pt (гладкая) в 1 н. растворе H_2SO_4 при $25^\circ C$ и $b = 0,108$ в (кривые 2—7) от длительности предварительной анодной поляризации током плотностью $i = 2,13$ ма·см⁻² (по Ефимову и Изгарышеву³⁸⁰):

1 — до поляризации, 2 — 1 мин; 3 — 5; 4 — 15; 5 — 30, 6 — 60; 7 — 420.

Медленное изменение кислородного перенапряжения во времени было исследовано также Бокрисом и Хаком³⁶⁷ и Джонсом, Линдом и Уинн-Джонсом⁴³⁰. Первые из названных авторов нашли, что потенциал линейно возрастает с увеличением логарифма времени. Объяснение этой закономерности едва ли возможно, поскольку еще неясен механизм реакции.

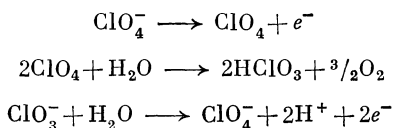
На тафелевских прямых, полученных для никеля (кислородное перенапряжение на нем изучалось преимущественно в щелочном растворе), по большей части наблюдается излом.

Характерным для перенапряжения кислорода является *незначительная зависимость от pH*, которая была установлена еще

Хором³⁶⁸, а позднее Хиклингом и Хиллом⁴¹⁶, Риусом, Лописом и Гандиа⁴¹⁷ и Бокрисом и Хаком³⁶⁷ преимущественно для платины. Приведенные на рис. 262 данные Феттера и Берндта³⁸⁷ также подтверждают эту независимость. Однако в растворе КОН или NaOH, по данным Волчковой и Красильщикова⁴²², Гантман и Луковцева⁴²⁵ и Риуса, Лописа и Гандиа⁴¹⁷ для никеля и платины, происходит снижение перенапряжения примерно на 50 мВ при десятикратном увеличении концентрации щелочи*. Экспериментальные результаты в сильных кислотах еще менее ясны. По-видимому, имеет место незначительное увеличение перенапряжения с повышением концентрации.

Влияние добавок посторонних ионов на перенапряжение на платине в серной кислоте было изучено Бокрисом и Хаком³⁶⁷. Добавление сульфата калия до концентрации 0,5 М вызывает снижение перенапряжения на 20—60 мВ. Хейфец и Ривлин⁴¹⁸ и Хиклинг и Вильсон⁴³¹ обнаружили возрастание перенапряжения при добавлении поверхностно-активных веществ. Изгарышев и Степанов⁴³², Сугино, Томонари и Такахаши⁴²⁸ и Хиклинг и Хилл⁴¹⁶ наблюдали повышение перенапряжения также при добавлении фторидов. Все эти явления пока недостаточно ясны ни с экспериментальной, ни с теоретической стороны.

На поляризационных кривых, снятых при использовании в качестве электролитов концентрированных растворов кислот, появляются своеобразные скачки; это наблюдали Хиклинг и Хилл⁴¹⁶, Герович и Каганович с сотр.^{420, 433} и Бек и Моултон⁴¹⁹ для серной и хлорной кислот**. На рис. 264 изображена подобная серия опытов с хлорной кислотой. Исследованиями Геровича, Каганович, Вергелесова и Горохова⁴³³ с хлорной кислотой, которая содержала изотоп кислорода ¹⁸O, было установлено, что после скачка потенциала часть кислорода образуется из иона перхлората. Была принята следующая последовательность реакций:



Бек и Моултон^{419, 434} обнаружили, что при предельном токе (в области скачка потенциала) начинается образование озона O₃

* В противоречии с этим находятся данные Елиной, Борисовой и Залкинд⁴²⁷.

** См. также Раков А. А., Носова К. И., Касаткин Э. В., Труды четвертого совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 834. (Прим. перев.).

при различных концентрациях HClO_4 . Наблюдалось также образование HClO_3 и ClO_2 . В то же время ниже предельного тока не было найдено никаких продуктов анодных реакций, кроме O_2 .

Появление предельного тока, вероятно, можно связать с образованием продуктов более высоких степеней окисления и в серной кислоте, таких как $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 и O_3 . Еще Мюллер⁴³⁵ и Шелхаас⁴³⁶ наблюдали образование $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2SO_5 при больших анодных токах, а Бенневитц²³³ уже объяснял излом на поляризационных кривых образованием персульфата. Более подробно образование этих пер-соединений было исследовано Хейфецом и Ривлиным⁴¹⁸, Каганович, Геровичем и Еникеевым⁴²⁰ и особенно Ефимовым и Изгарышевым^{437, 438}. На рис. 265 показана зависимость выхода по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2SO_5 от концентрации H_2SO_4 и плотности тока. При малых концентрациях серной кислоты, согласно рис. 265, выход $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2SO_5 даже при $2\text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ еще весьма невелик; с другой стороны, согласно рис. 264, предельные токи тем больше, чем меньше концентрация серной кислоты. Та же самая плотность тока, которая для разбавленной кислоты является предельной, для более концентрированной кислоты лежит значительно выше предельной, которая, как считается, отвечает образованию продуктов более высокой степени окисления.

Влияние природы металла на величину перенапряжения кислорода, как и в случае других электродных реакций, весьма велико. Рючи и Делахей⁴³⁹ сопоставили перенапряжение с энер-

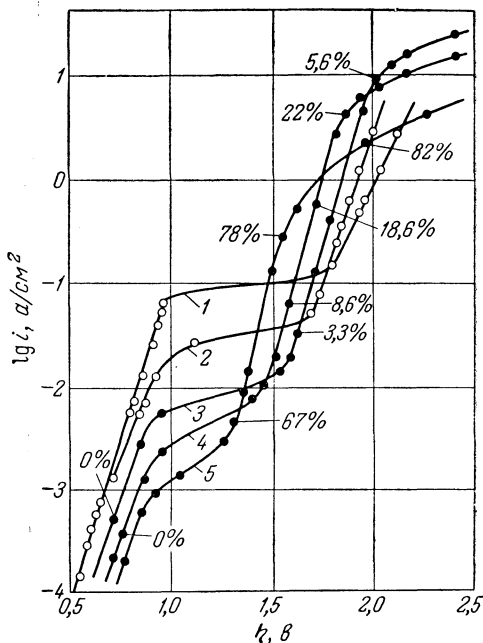


Рис. 264. Зависимость перенапряжения анодного выделения кислорода на Pt при 20°C в хлорной кислоте различных концентраций от плотности тока [по данным Каганович, Геровича и Еникеева⁴²⁰ (1, 2), по данным Геровича, Каганович, Вергелесова и Горохова⁴³³ (3—5)]:

1 — $[\text{HClO}_4] = 1,32 \text{ н.}$; 2 — $2,9 \text{ н.}$; 3 — $5,8 \text{ н.}$; 4 — $7,6 \text{ н.}$; 5 — 10 н. ; участие иона ClO_4^- (в %) в образовании молекулярного кислорода показано на кривых.

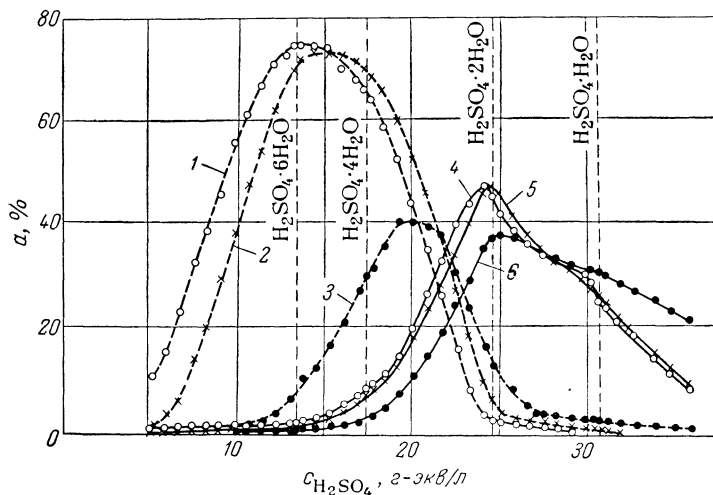


Рис. 265. Зависимость выхода по току при окислении серной кислоты до $H_2S_2O_8$ (1, 2, 3) и до H_2SO_5 (4, 5, 6) на Pt от плотности тока и концентрации серной кислоты (по Ефимову и Изгарышеву ⁴³⁸):

1, 4 — $i = 2,0 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$; 2, 5 — $0,75 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$; 3, 6 — $0,075 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

гией связи Me — OH (см. рис. 266). Влияние состава сплавов никеля, кобальта, железа и хрома на перенапряжение исследовали Грубе и Гауш ⁴¹³ и Томсон, Кей и Систер ^{421, 440}.

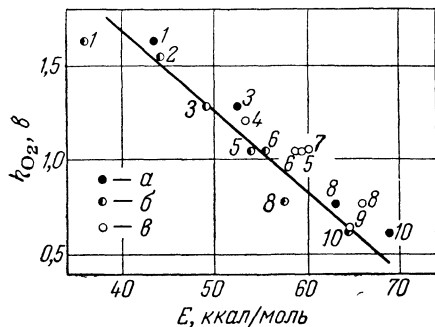


Рис. 266. Зависимость перенапряжения кислорода при $i = 1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и 25°С в 1 н. растворе КОН на различных металлах от энергии связи Me — OH (по Рючи и Делахею ⁴³⁹):

1 — Au; 2 — Pt; 3 — Pd; 4 — Cd; 5 — Ni;
6 — Pb; 7 — Ag; 8 — Cu; 9 — Fe; 10 — Co
(а, б, в — методы).

Природа растворителя также оказывает большое влияние на перенапряжение, как установил Бокрис ^{441, 442} для ряда органических жидкостей.

Облучение ультрафиолетовым светом с длиной волны $\lambda < 350 \text{ мкм}$ приводит, по данным Гинзбург и Веселовского ⁴⁴³, к сильному (порядка 0,5 в) снижению перенапряжения. Этот эффект наблюдается также Хилсон и Райдил ⁴⁴⁴.

С повышением температуры перенапряжение кислорода уменьшается в соответствии с ускорением медленной реакции. При этом коэф-

фициент α практически не меняется, как показали исследования Боудена⁴¹⁵ и Ройгера и Ямпольской³⁶⁶. На рис. 267 представлены результаты измерений Боудена в области температур от 0 до 81° С. Зависимость плотности тока i при постоянном потенциале (1,95 в) от температуры, по Боудену⁴¹⁵, отвечает линейному соотношению между $\lg i$ и $1/T$ с наклоном, соответствующим энергии активации 10,0 ккал. Бек и Моултон⁴¹⁹ исследовали зависимость кислородного перенапряжения на платино-палладиевом

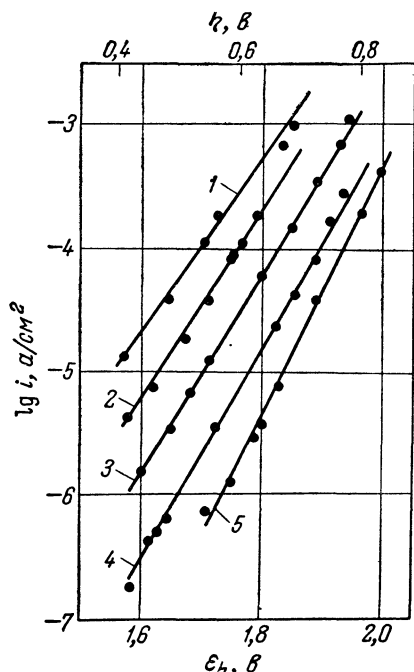


Рис. 267. Зависимость перенапряжения кислорода или ϵ_h на Pt в 0,2 н. растворе H_2SO_4 от плотности тока для различных температур (по Боудену⁴¹⁵):

1 — $t = 81^\circ C$, $\alpha = 0,49$; 2 — $57^\circ C$, $\alpha = 0,50$; 3 — $35^\circ C$, $\alpha = 0,49$; 4 — $14^\circ C$, $\alpha = 0,49$; 5 — $0^\circ C$, $\alpha = 0,54$.

сплавом от температуры в 5 М $HClO_4$ в области температур от $-45^\circ C$ до $+40^\circ C$. При этом наблюдалась характерная зависимость предельного тока от температуры (рис. 268). Поскольку выделение кислорода происходит в условиях, очень далеких от термодинамического равновесия, не следует ожидать зависимости хода поляризационных кривых от давления кислорода. Имеется только одна публикация Касселя и Крумбайна¹⁷¹,

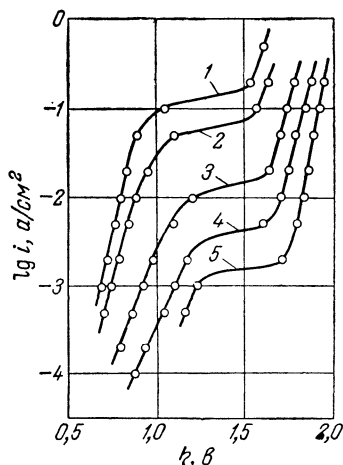


Рис. 268. Зависимость перенапряжения кислорода на сплаве Pt — Ir в 5 н. растворе $HClO_4$ от плотности тока для различных температур (по Беку и Моултону⁴¹⁹):

1 — $t = 40^\circ C$; 2 — $t = 25^\circ C$; 3 — $t = 7^\circ C$; 4 — $t = -27^\circ C$; 5 — $t = -45^\circ C$.

сплавом от температуры в 5 М $HClO_4$ в области температур от $-45^\circ C$ до $+40^\circ C$. При этом наблюдалась характерная зависимость предельного тока от температуры (рис. 268).

Поскольку выделение кислорода происходит в условиях, очень далеких от термодинамического равновесия, не следует ожидать зависимости хода поляризационных кривых от давления кислорода. Имеется только одна публикация Касселя и Крумбайна¹⁷¹,

которые вопреки ожиданиям обнаружили небольшое влияние давления кислорода.

Спад перенапряжения кислорода во времени после выключения тока происходит согласно уравнению Фрумкина ²²¹ (4. 130). Для времени $t \gg bC_{\text{дв}}/i$ уравнение (4. 130) принимает более простой вид

$$\eta(t) = Ab \lg t \quad (4. 208)$$

Последнее соотношение было уже выведено и экспериментально подтверждено Батлером и Армстронгом ²²³. Для больших времен наклон прямых соответствует ожидаемому из уравнения (4. 208) значению $b = 0,120$ в. Бокрис и Хак ³⁶⁷ также подтвердили эту зависимость при совпадении экспериментальных значений b из зависимости $d\eta/d \lg i$ на платине в H_2SO_4 при концентрациях от 0,1 до 0,001 н. Елина, Борисова и Залкинд ⁴²⁶ исследовали только самые первые участки кривой спада перенапряжения и нашли из них удивительно большие значения емкости $C = C_{\text{дв}}$ порядка от 300 до 1000 мкф·см⁻².

Для теории механизма выделения кислорода важно знать, выделяется ли кислород прямо из воды или вначале образуется окисел металла. Тот факт, что окисел металла существует и перенапряжение зависит от свойств этого окисла, еще не означает, что выделяющийся газообразный кислород был связан с металлом в одной из промежуточных стадий. Из очень важного исследования Розенталь и Веселовского ⁴⁴⁵ вытекает, что выделяющийся на платинированной платине кислород, по всей вероятности, образуется из кислорода поверхностного окисла (подробнее об этом будет сказано в § 159).

§ 157. Окислительно-восстановительный электрод $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

а) Катодный процесс

При катодном восстановлении растворенного в электролите кислорода в качестве промежуточного продукта образуется перекись водорода по реакции $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Восстановление до перекиси водорода наблюдал еще Траубе ⁴⁴⁶, но образование H_2O_2 в качестве промежуточного продукта восстановления кислорода стало известно только благодаря полярографическим исследованиям Гейровского ⁴⁴⁷ на ртути. На полярограмме (рис. 269) видны две отдельные равновысокие волны. Первая волна была приписана только что названному процессу — восстановлению до H_2O_2 . Второй волне отвечает процесс $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (см. § 158).

Исследования восстановления кислорода проводили преимущественно на серебре, золоте, платине и ртути, а также на других металлах. При этом Красильщиковым^{448, 449} (на серебре и золоте), Сивером и Кабановым⁴⁵⁰ (на серебре, меди и ртути), Кольцгофом и Иорданом⁴⁵¹ (на золоте), Винкельманом⁴⁵² (на платине и платинированной платине) и Тедтом с сотр.⁴⁵³ было установлено появление зависящих от размещения предельных диффузионных токов, пропорциональных концентрации или парциальному давлению O_2 над раствором. При использовании ртути также возникают чисто диффузионные токи, которые позволяют проводить аналитическое определение содержания O_2 (см., например, у Штакельберга⁴⁵⁴). Отсюда следует, что механизм восстановления не включает в себя никакой замедленной химической стадии. Появляющееся перенапряжение, следовательно, должно быть перенапряжением перепада и диффузии. Хорошую иллюстрацию диффузионной природы тока дали Сивер и Кабанов⁴⁵⁰, применившие вращающийся дисковый электрод из серебра и амальгамированной меди. На рис. 270 показаны поляризационные кривые и зависимость предельной плотности тока i_d от скорости вращения электрода.

В области до предельного тока поляризационная кривая восстановления O_2 описывается уравнением Тафеля $\epsilon = a - b \lg |i|$, как было установлено еще Хором³⁶⁸ и Ройтером и Ямпольской^{366, 455}. При этом Хор³⁶⁸ для платины и Красильщиков^{449, 456} для серебра нашли значения $b = 0,11-0,12$ в для кислого и $b = 0,036-0,045$ в для щелочного раствора. Эту зависимость подтвердили также наблюдения Багоцкого и Яблоковой⁴⁵⁷, Корыта³⁷⁹ и Керна⁴⁵⁸ для ртути, Винкельмана⁴⁵² и Красильщикова и Андреевой⁴⁵⁹ для платины. Соответствующие тафельевские зависимости были найдены для золота^{368, 456} и никеля⁴⁵⁹.

По данным Гейровского⁴⁴⁷, Кольцгофа и Миллера⁴⁶⁰, Багоцкого и Яблоковой⁴⁵⁷ и Бокриси и Олдфилда³⁷⁸, для ртути в кислых

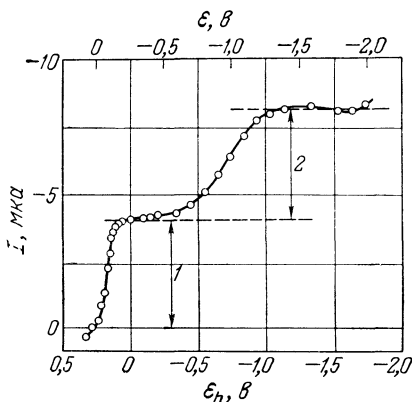
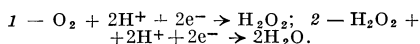


Рис. 269. Полярограмма восстановления O_2 на Hg (капельный электрод) по отношению к насыщенному каломельному электроду $\sigma \tau = 4,0$ сек и $m = 2,863$ мг·сек⁻¹ в насыщенном воздухе 0,1 н. растворе KCl при 25° С (по Кольцгофу и Миллеру⁴⁸⁶)



и нейтральных растворах потенциал не зависит от рН (рис. 271, по данным Багоцкого и Яблоковой⁴⁵⁷). В щелочном растворе устанавливается обратимый потенциал, как показал также Корыта³⁷⁹. Установление потенциала подчиняется той же зависимости, которую нашел для угля Берль³⁷⁷.

Очень подробными исследованиями восстановления кислорода, выполненными Красильщиковым⁴⁵⁶, установлена следующая за-

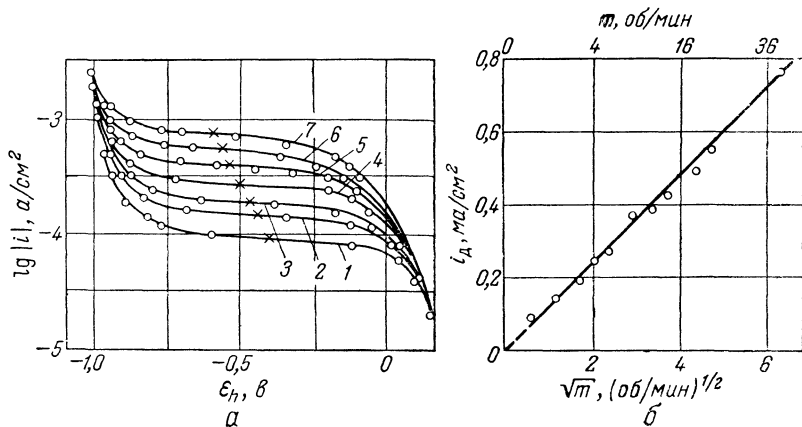


Рис. 270. Зависимость хода поляризационных кривых (а) и предельной плотности диффузионного тока i_d (б) восстановления O_2 в насыщенном воздухом 0,05 н. растворе H_2SO_4 ($c_{\text{O}_2} = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) при 20°C от скорости вращения амальгамированного медного дискового электрода (по Сиверу и Кабанову⁴⁵⁰):

1 — $m = 0,53 \text{ об} \cdot \text{сек}^{-1}$; 2 — 1,5; 3 — 2,66; 4 — 6,0; 5 — 11,7; 6 — 23,4; 7 — 40.

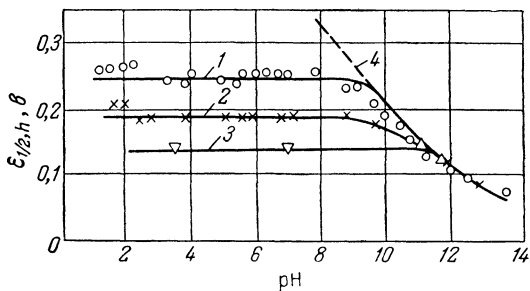


Рис. 271. Зависимость потенциала полуволны $E_{1/2}$ (по отношению к нормальному водородному электроду) восстановления O_2 до H_2O_2 на Hg (капельный электрод) от рН (по Багоцкому и Яблоковой⁴⁵⁷):

1 — без добавления поверхностно-активного вещества; 2 — $[\text{Cl}^-] = 0,9 \text{ M}$; 3 — $[\text{Br}^-] = 0,45 \text{ M}$; 4 — теоретически вычисленная кривая ($E_{1/2}$, обр).

висимость электродного потенциала на серебре от плотности тока, концентрации водородных ионов и кислорода: для кислых и нейтральных растворов

$$\varepsilon = A + \frac{RT}{0,5 F} \ln [O_2] - \frac{RT}{0,5 F} \ln |i| \quad (4. 209a)$$

для щелочных растворов

$$\varepsilon = A' + \frac{RT}{1,5 F} \ln [O_2] + \frac{RT}{1,5 F} \ln [H^+] - \frac{RT}{1,5 F} \ln |i| \quad (4. 209b)$$

в области давлений кислорода от 0,21 до 70 атм. Винкельман⁴⁵² подтвердил уравнение (4. 209a) для гладкой платины*. Из уравнения (4. 209) следует для кислого и нейтрального раствора

$$i = -k_- \cdot [O_2] \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \varepsilon} \quad (4. 210a)$$

при $\alpha = 0,5$

и для щелочного раствора

$$i = -k'_- \cdot [O_2] \cdot [H^+] \cdot e^{-\frac{(2-\alpha) F}{RT} \varepsilon} \quad (4. 210b)$$

при $\alpha = 0,5$

Отсюда находят порядки электрохимических реакций, необходимые для установления механизма восстановления кислорода: $z_{O, O_2} = +1$ и $z_{O, H^+} = 0$ (в кислом и нейтральном растворе) или $z_{O, H^+} = +1$ (в щелочном растворе).

Уравнение (4. 209a) было получено также Багоцким и Яблоковой⁴⁵⁷ для ртути в кислом и щелочном растворе.

Существенным для выяснения механизма восстановления кислорода до перекиси водорода является исследование катодного восстановления O_2 , обогащенного изотопом ^{18}O , выполненное Дэвисом, Кларком, Егером и Говоркой⁴⁶¹. В H_2O_2 были найдены те же самые процентные количества $^{18}O - ^{18}O$ и $^{18}O - ^{16}O$, как и в исходном кислороде. Отсюда однозначно вытекает, что связь $O - O$ в молекуле O_2 при восстановлении не рвется.

* Винкельман⁴⁵² для платинированной платины нашел еще зависящий от рН член с порядком реакции $z_{O, H^+} = +2/3$; порядок реакции больше соответствует поведению на гладкой платине в щелочных растворах.

б) Анодный процесс

Анодное окисление перекиси водорода до O_2 , т. е. реакция $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$, было подробно изучено Красильщиковым, Волчковой и Антоновой⁴²³, Р. Герिशером и Г. Герिशером⁴⁶² и Винкельманом⁴⁵² на никеле и платине уже после того, как Танатаром⁴⁶³ качественно было установлено протекание этой реакции. На платинированной платине, по данным Винкель-

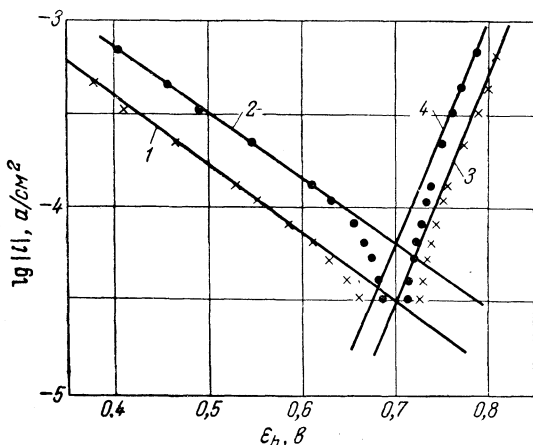


Рис. 272. Зависимость плотности тока на Pt (гладкая) в 1 н. $K_2SO_4 + H_2SO_4$ (рН = 2,1) от потенциала при разной концентрации H_2O_2 (по Р. Герिशеру и Г. Герिशеру⁴⁶²):

1, 2 — катодное восстановление H_2O_2 , $1 - \alpha_2 = 0,20$ при $[H_2O_2] = 0,2$ М и $0,4$ М соответственно; 3, 4 — анодное окисление H_2O_2 , $\alpha_1 = 0,69$ при $[H_2O_2] = 0,2$ М и $0,4$ М.

мана⁴⁵², а также Хиклинга и Вильсона⁴⁶⁴, имеет место только чисто диффузионное перенапряжение, по которому механизм процесса не может быть определен. Но на гладкой платине и никеле было найдено добавочное перенапряжение перехода (наблюдается тафельская зависимость).

В области тафельской прямой для платины, по данным Р. Герिशера и Г. Герिशера⁴⁶² и Винкельмана⁴⁵², плотность анодного тока пропорциональна концентрации H_2O_2 , что отображено на рис. 272. Зависимость от рН точно еще не установлена. Р. Герिशер и Г. Герिशер⁴⁶² нашли для порядка реакции значения $z_{B, H^+} = -0,5 \div -0,7$ (рис. 273). Теоретически вероятным является значение $z_{B, H^+} = -1$. Винкельман⁴⁵² не смог дать никакой вели-

чины. Экспериментальные результаты могут быть описаны соотношением

$$i_+ = k \cdot \frac{[H_2O_2]}{[H^+]} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon} \quad (4.214)$$

при $\alpha = 0,69$ для платины в кислых и нейтральных растворах.

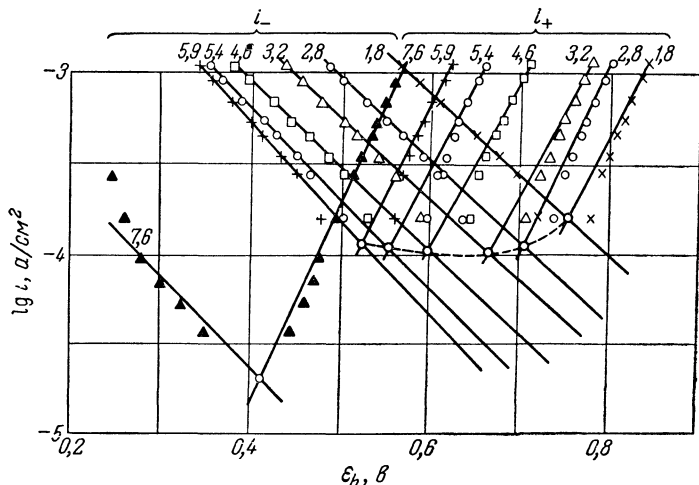
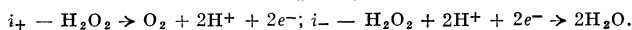


Рис. 273. Зависимость плотности тока анодного окисления (i_+) и катодного восстановления (i_-) H_2O_2 на Pt (гладкая) в $0,1 M$ растворе H_2O_2 с добавкой $0,5 M K_2SO_4$ от потенциала ε_h и pH (числа на кривых) (по Р. Гершперу и Г. Гершперу ⁴⁶²):



Для щелочного раствора Красильщиков и сотр. ⁴²³ нашли из экспериментальных данных соотношение

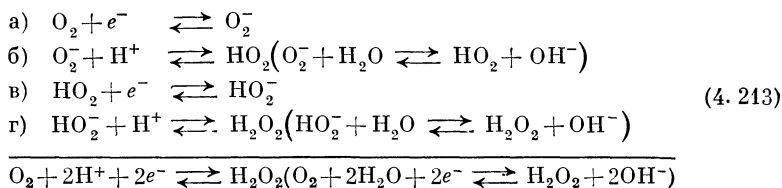
$$\varepsilon = A + \frac{2RT}{3F} \cdot \ln i - \frac{RT}{F} \cdot \ln [OH^-] \quad (4.212)$$

в котором отсутствует ожидаемый согласно теории член $-(2RT/3F) \cdot \ln [HO_2^-]$.

в) Механизм реакций

Для исследованных различными авторами металлов (серебра, платины, никеля, ртути и др.) в кислых и нейтральных растворах удалось установить следующие округленные значения порядков электрохимических реакций: $z_{O, O_2} = +1$, $z_{O, H^+} = 0$, $z_{O, H_2O_2} = 0$

(катодный процесс), $z_{\text{в}, \text{H}_2\text{O}_2} = +1$, $z_{\text{в}, \text{H}^+} = -1$, $z_{\text{в}, \text{O}_2} = 0$ (анодный процесс). Из этих значений порядков реакций вытекает следующий механизм процесса:



Замедленность реакции (а) отвечает уравнению (4. 210а) для катодного тока. Образующиеся продукты реакции — O_2 или HO_2 — накапливаются при этом в соответствии со скоростью реакции исчезновения HO_2 . В области низких значений рН концентрация иона O_2^- , находящегося в равновесии с HO_2 , очевидно, столь мала, что обратный процесс в реакции перехода (а) не играет роли. Однако с ростом рН диссоциация HO_2 усиливается, так что при той же концентрации HO_2 концентрация O_2 может возрасти на много порядков и реакция перехода, начиная с некоторого значения рН, окажется равновесной. Тогда лимитирующей реакцией станет реакция перехода (в). С учетом предшествующего электрохимического равновесия будет действительно уравнение (4. 210б) для зависимости плотности катодного тока от потенциала, что и было найдено для щелочного раствора. Если, однако, и эта реакция перехода равновесна, то появляется только чисто диффузионное перенапряжение, как это и было найдено Багоцким и Яблоковой⁴⁵⁷ для ртути в щелочном растворе. Замедленность реакции перехода (в) в случае анодного тока отвечает экспериментально найденному уравнению (4. 211).

Исследования Дэвиса, Кларка, Егера и Говорки⁴⁶¹ с изотопом ^{18}O согласуются с механизмом, описываемым уравнениями (4. 213), при котором *связь в молекуле O_2 не рвется*.

Этот механизм был предложен впервые Краси́льщико́вым^{423, 449, 456} для серебра и никеля и Багоцким и Яблоковой⁴⁵⁷ для ртути, после того как реакция (а) была признана Ройтером и Ямпольской^{366, 455} лимитирующей*. Р. Гершпер и Г. Гершпер⁴⁶² и Винкельман⁴⁵² подтвердили это на платине. Следует, однако, отметить, что другие авторы — Хиклинг и Вольсон⁴⁶⁴, Кольтгоф и Иордан⁴⁵¹, Бокрис и Олдфилд³⁷⁸ и Фильштих⁴⁶⁶ — обсуждали другие механизмы, в основном с участием окислов металлов, не учитывая порядки реакций.

* Это подытожено у Фрумкина⁴⁶⁵.

Фигурирующий в данном механизме радикал HO_2 (пергидроксил) был впервые упомянут Кальвертом⁴⁶⁷ и введен в химическую кинетику Габером⁴⁶⁸, Бонгеффером⁴⁶⁹, Вильштеттером⁴⁷⁰ и Вейссом^{471, 472}. Для радикала O_2^- , который можно рассматривать как анион HO_2 , Латимер³⁷⁴ на основе точных термодинамических данных привел константу диссоциации, равную по порядку величины $K = 10^{-7} \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Ориентировочные значения нормальных потенциалов обеих реакций перехода, по Латимеру³⁷⁴,

$$E_0 = -0,56 \text{ в для } \text{O}_2^- \cdot \text{ақ} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{г}) + e^-$$

$$\text{и } E_0 = +0,8 \text{ в для } \text{HO}_2^- \cdot \text{ақ} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + e^-.$$

Эти значения согласуются с экспериментальными данными. Прямое экспериментальное доказательство существования радикала HO_2 было получено Фонером и Гудсоном⁴⁷³ из масс-спектрометрических измерений.

§ 158. Окислительно-восстановительный электрод $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

а) Катодный процесс

Вторая волна восстановления кислорода (см. рис. 269) отвечает катодному восстановлению H_2O_2 , т. е. суммарной реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ в кислом и $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$ в щелочном растворе. Нормальный потенциал этой реакции равен $E_{0, \text{н}} = +1,77$ или $+0,88 \text{ в}$ (см. § 154). Хотя этот нормальный потенциал существенно более положительный, чем потенциал восстановления O_2 до H_2O_2 , перенапряжение катодного восстановления H_2O_2 на многих металлах значительно больше, так что на поляризационных кривых появляются две волны.

Делахей⁴⁷⁴ получил кривые, изображенные на рис. 274 и показывающие зависимость числа электронов, расходуемых на молекулу O_2 , от потенциала. При восстановлении до H_2O_2 требуется только 2 электрона, а при

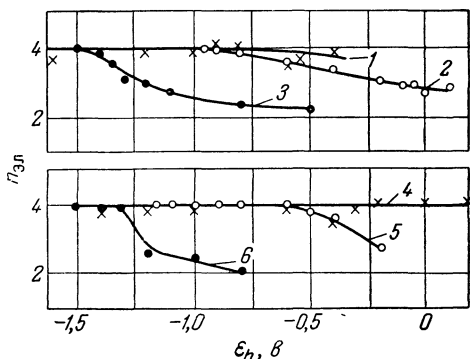


Рис. 274. Зависимость числа электронов $n_{\text{эл}}$, потребляемых при восстановлении одной молекулы O_2 (катодное восстановление O_2 до H_2O_2 и H_2O), от потенциала ϵ_h в фосфатном буферном растворе ($\text{pH} = 6,9$) с добавкой $0,2 \text{ M}$ KCl для различных металлов (по Делахей⁴⁷⁴):

1 — Sn; 2 — Pt; 3 — Al; 4 — Pb; 5 — Fe; 6 — Zn

восстановлении до H_2O — 4. Увеличение числа электронов от 2 до 4 на рис. 260 означает, следовательно, переход к восстановлению H_2O_2 , причем этот переход для разных металлов наблюдается в разной области потенциалов.

Для ртути в полярографических условиях^{378, 447, 456, 460, 475}, платины, по Р. Герिशеру и Г. Герिशеру⁴⁶² и Винкельману⁴⁵², и золота, по Кольтгофу и Иордану⁴⁵¹, наблюдаются предельные диффузионные токи, величины которых пропорциональны концентрации H_2O_2 . Наблюдающееся перенапряжение может складываться поэтому только из перенапряжений перехода и диффузии.

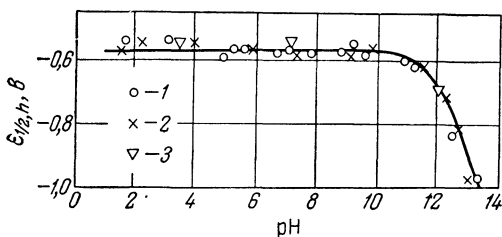


Рис. 275. Зависимость потенциала полуволны катодного восстановления H_2O_2 на Hg (капельный электрод) от pH (по Багоцкому и Яблоковой⁴⁵⁷):

1 — без добавления поверхностно-активного вещества; 2 — $[\text{Cl}^-] = 0,9 \text{ M}$; 3 — $[\text{Br}^-] = 0,45 \text{ M}$; кривая рассчитана по уравнению (4.214).

В работе Багоцкого и Яблоковой⁴⁵⁷ для ртутного капельного электрода установлено соотношение

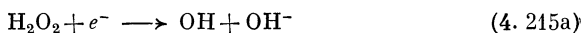
$$i = -k \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \cdot (\varepsilon - \zeta)} \quad (4.214)$$

где $K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ — константа диссоциации H_2O_2 ; $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{OH}_2^-]}$ — ее аналитическая концентрация; ζ — разность потенциалов в диффузном двойном слое.

Дробь в уравнении (4.214) означает концентрацию недиссоциированной перекиси водорода $[\text{H}_2\text{O}_2] = c_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K)}$. Порядки катодной электрохимической реакции во всей области pH равны, следовательно, $z_{0, \text{H}_2\text{O}_2} = +1$ и $z_{0, \text{H}^+} = 0$. В соответствии с этим потенциал полуволны $\varepsilon_{1/2}$ постоянен в кислых и нейтральных растворах*, как это уже было установлено Кольтгофом и Миллером⁴⁶⁰. На рис. 275 показана зависимость $\varepsilon_{1/2}$ от pH, по данным Багоцкого и Яблоковой⁴⁵⁷. Сплошная кривая вычислена по уравнению (4.214) для постоянной плотности тока $i = i_d/2$.

* Поскольку высота волны i_d практически не зависит от pH, плотность тока $i = i_d/2$ при потенциале полуволны $\varepsilon_{1/2}$ также следует рассматривать как постоянную величину.

Из приведенных значений порядков реакций можно сделать вывод о том, что вещество S_0 , которое непосредственно участвует в реакции восстановления H_2O_2 , является недиссоциированной H_2O_2 . Так как перенапряжение не зависит от добавок поверхностно-активных веществ (см. рис. 275), то S_0 должно быть нейтральной молекулой; концентрация этого вещества в диффузионном двойном слое не зависит от ζ -потенциала. Поэтому вместе с Багоцким и Яблоковой⁴⁵⁷ нужно принять предложенную Вейссом⁴⁷⁶ реакцию перехода (4. 215а), за которой следует реакция (4. 215б)



Р. Гериспер и Г. Гериспер⁴⁶² (ср. * рис. 273), а также Винкельман⁴⁵² установили такие же значения порядков реакций и для платины, приняв для нее соответственно указанный механизм.

Существование радикала OH в качестве продукта диссоциации в нагретом водяном паре было доказано с помощью спектральных методов Бонгеффером^{469, 477}. Латимер³⁷⁴ дал для нормального потенциала реакции $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OH} + e^-$ приближенное значение $E_0 = +2,0$ в.

б) Анодный процесс

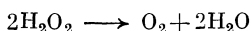
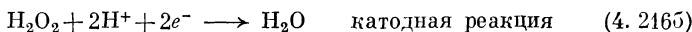
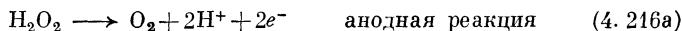
Об анодной реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$ сведений в литературе нет. Поскольку равновесный потенциал, как это видно из значения нормального потенциала $E_0 = +1,77$ в, чрезвычайно положителен, образование H_2O_2 из воды могло бы начаться только при потенциалах, при которых уже происходит сильное выделение кислорода. Возникающая перекись водорода должна была бы при этом очень быстро расходоваться в анодной реакции $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$. Является ли такая последовательность реакций механизмом самого анодного выделения кислорода, решить пока еще невозможно.

в) Каталитическое разложение H_2O_2

Каталитическое разложение перекиси водорода на металлических поверхностях было объяснено еще Вейссом⁴⁷⁶ с позиций, аналогичных его представлениям о гомогенных реакциях разложения^{472, 478, 479}, согласно которым происходят донорные и акцепторные реакции с участием электронов металла: $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow$

* В этом случае порядок реакции $z_{0, \text{H}^+} = 0$ только приблизительно.

$\rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$ и $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2 + e^-$. Ройтер и Ямпольская^{366, 455} указали на зависимость скоростей этих реакций от потенциала, однако только Р. Гериспер и Г. Гериспер⁴⁶² и Винкельман⁴⁵² показали на опыте, что каталитическое разложение H_2O_2 является электрохимическим процессом, так как при разложении параллельно протекают следующие суммарные электродные реакции:



На рис. 272 и 273 отчетливо показана зависимость обеих реакций от потенциала и установление смешанного потенциала при отсутствии тока.

Поскольку скорости (составляющие внешнего тока) как анодной реакции (4.216a), в соответствии с уравнением (4.211), так и катодной реакции (4.216b), по уравнению (4.214), пропорциональны концентрации H_2O_2 , смешанный потенциал не должен зависеть от концентрации H_2O_2 , как это и было найдено на опыте Бокрисом и Олдфилдом³⁷⁸ и Р. Гериспером и Г. Гериспером⁴⁶².

Сложная зависимость плотности тока от pH объясняется уравнениями (4.211) и (4.214) и, возможно, различием величин α в обоих уравнениях*.

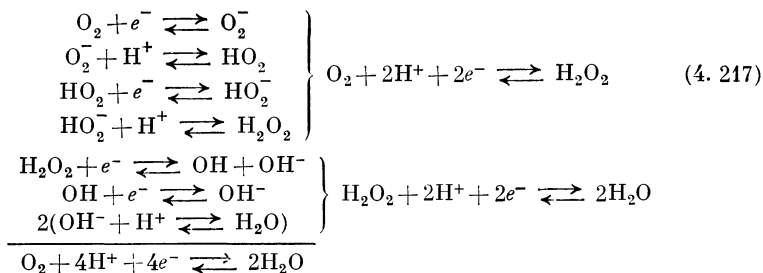
Насколько прочно радикалы OH , HO_2 или O_2^- будут связаны с поверхностью электрода, решить нельзя. Подобная связь отвечала бы образованию на металлической поверхности подобия окисла, и, таким образом, старое представление Габера⁴⁸⁰⁻⁴⁸² о промежуточном образовании и восстановлении окисла может сохранять некоторое право на существование.

§ 159. Механизм процессов на кислородном электроде

В литературе обсуждаются два принципиально отличных механизма реакций на кислородном электроде, и до сих пор не удалось сделать выбора между тем и другим. Один из механизмов рассматривается преимущественно, когда речь идет о катодном восстановлении кислорода. На его основе можно объяснить и анодное выделение кислорода. В этом механизме промежуточными

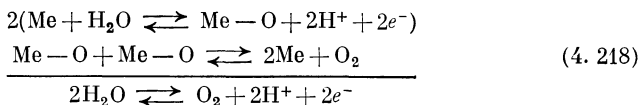
* Найденная Бокрисом и Олдфилдом³⁷⁸ зависимость от pH, характеризуемая величиной 59 мВ/ед. pH, выполнялась бы при $\alpha_{\text{K}} = \alpha_{\text{a}}$ в ур. (4.211) и (4.214). По Р. Герисперу и Г. Герисперу⁴⁶², эта величина колеблется между 40 и 85 мВ/ед. pH.

продуктами являются радикалы OH и HO_2 . Процесс складывается из реакций по уравнениям (4. 213) и (4. 215)*:



Эти реакции могли бы осуществляться и при протекании анодного процесса. Нормальный потенциал реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ равен $E_0 = +1,77$ в, так что при потенциале около $\epsilon = +1,5$ в относительно водородного электрода в том же растворе термодинамически возможно появление у поверхности электрода перекиси водорода в заметных концентрациях. Тот факт, что H_2O_2 до сих пор еще не была обнаружена в качестве побочного продукта при анодном выделении кислорода**, означает лишь то, что H_2O_2 очень быстро должна реагировать дальше, что согласуется с результатами специальных опытов по окислению H_2O_2 . Найденная при анодном выделении O_2 тафелевская зависимость при $b = 0,11 - 0,12$ в должна была бы характеризовать реакцию $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$, поведение которой в других отношениях до сих пор не могло быть изучено.

В другом механизме рассматривается образование поверхностных окислов, гидроокисей или оксигидратов с металлом электрода. Образование на металлах слоев хемосорбированного кислорода при рассматриваемых потенциалах известно и обсуждалось в § 155. Экспериментально установленные большие величины кислородного перенапряжения соответствуют очень большим парциальным давлениям кислорода над этими окисными слоями, так что кажется возможным отщепление молекулярного кислорода от поверхностных окислов. В общем, механизм процесса можно было бы записать в виде:



* Об этом обобщающе сказано у Фрумкина⁴⁶⁵.

** По неопубликованным данным Феттера и Берндта, стационарная концентрация H_2O_2 непосредственно у поверхности электрода даже при сильном выделении O_2 на платине должна быть $[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-7}$ М в соответствии с чувствительностью метода определения.

Более детальное обсуждение механизма ввиду недостаточности знаний о свойствах хемосорбированных слоев, в особенности об энергиях связи, было бы чисто умозрительным.

Независимость перенапряжения кислорода $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ от рН могла бы быть объяснена предполагаемым равновесием металл/окисел металла. Тогда скорость выделения кислорода была бы только функцией парциального давления кислорода. Правда, оказывается трудным истолкование величины b . С другой стороны, при анодном образовании хемосорбированных слоев потенциал зависит не только от степени заполнения, но и от плотности тока примерно по уравнению Тафеля, как показывают данные, приведенные в § 155. Потенциал начала образования этих слоев смещается на 59 мВ/ед. рН, так же как и потенциал выделения кислорода при заданной постоянной плотности тока i и постоянной степени заполнения θ . Согласно этому реакция образования окисла в уравнении (4. 218) являлась бы лимитирующей стадией. Но знания об образовании окислов еще недостаточны, чтобы можно было продолжить анализ этого процесса.

Существенным для выбора между обеими этими группами механизмов могло бы стать исследование Розенталь и Веселовского⁴⁴⁵ с применением изотопа ^{18}O . Розенталь и Веселовский электролитически покрыли платинированную платину слоем хемосорбированного кислорода, обогащенного ^{18}O . Масс-спектрометрический анализ первых порций кислорода, выделявшегося при анодной поляризации в небогатенном растворе электролита, показал, что кислород обогащен ^{18}O . Этот результат указывал бы на взаимодействие окислов металла по уравнению (4. 218), если бы было твердо установлено, что между окислом металла и свежим электролитом, не обогащенным кислородом, обмен ^{18}O не происходит. На это указали сами авторы. Если бы подобный обмен имел место, то электролит непосредственно у поверхности электрода обогатился бы ^{18}O . Газообразный кислород, который мог бы образоваться непосредственно, без участия кислородных соединений на металле, например по уравнению (4. 217), также оказался бы обогащенным. Таким образом, еще и теперь на основе имеющихся экспериментальных данных нельзя с уверенностью сделать выбор между обеими возможностями.

В литературе приведено большое число вариантов как механизма (4. 217), так и особенно механизма (4. 218). Однако, так как все эти возможности обсуждаются на чисто умозрительных основах, более детальное обсуждение здесь, к сожалению, преждевременно.

Механизм процессов на кислородном электроде нужно считать еще не выясненным*.

ЭЛЕКТРОДЫ МЕТАЛЛ/ИОНЫ МЕТАЛЛА

В то время как о протекании окислительно-восстановительных реакций на электродах уже существуют достаточно достоверные и точно подтвержденные экспериментальные представления, наши современные познания о процессах на электродах металл/ионы металла (Me/Me^{2+}) все еще весьма недостаточны. Здесь в качестве особого осложнения при толковании процессов выступают явления образования и распада кристаллической решетки атомов металла. Несмотря на чрезвычайно многочисленные, часто практически интересные работы по анодному растворению и катодному выделению металлов, в этой области до сих пор не удалось достичь новых существенных успехов по сравнению с результатами, полученными в работах Эрдея-Груза и Фольмера⁴⁸⁷ и Брандеса⁴⁸⁸. Эрдей-Груз и Фольмер объясняют значительно более сложное поведение перенапряжения на электродах Me/Me^{2+} тем, что, по теории Косселя — Странского^{489, 490}, кристалл может расти или растворяться только на определенных *местах роста*. Здесь, по Франку⁴⁹¹, мог бы происходить преимущественный винтообразный рост кристаллов, при котором не должно затрачиваться никакой *работы образования зародышей*. Только в последние годы благодаря работам, в первую очередь Герिशера, а также Лоренца, были достигнуты существенные успехи в вопросе экспериментального подтверждения теоретических представлений об электрокристаллизации.

А. ЭЛЕКТРОДЫ БЕЗ ПОКРЫВАЮЩИХ СЛОЕВ

§ 160. Перенапряжение перехода на жидких металлических электродах (в частности, на амальгамах)

Как показали исследования Эршлера и Герिशера, проведенные на ртути и амальгамах, указанные трудности, связанные с ростом и растворением кристаллов, не должны встречаться на жидких металлических электродах. Так как для этих электродов харак-

* Несмотря на большое внимание, уделенное этому вопросу в последние годы, особенно в связи с проблемой кислородного электрода для электрохимических генераторов (топливных элементов), и достигнутые успехи в этом направлении [см., например, обзор: Багоцкий В. С., Некрасов Л. Н., Шумилова Н. А., Усп. химии, 34, № 10, 1697 (1965)], такое категорическое заключение автора нуждается скорее в смягчении, чем в замене. (Прим. перев.)

терны очень высокие плотности тока обмена, первоначально из полярографических исследований было известно только чисто диффузионное перенапряжение на ртути и амальгамах *. Только измерение импеданса поляризации в зависимости от частоты и потенциостатические измерения при замыкании цепи привели к дальнейшим успехам в исследовании этих электродов.

а) Электрод $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$

Кинетика электрода $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ с нормальным потенциалом $E_0 = +0,800$ в первоначально была исследована Розенталь и Эршлером ^{336, 492} и Гершпером ⁴⁹³ методом измерения импеданса. В работах определялись плотности тока обмена i_0 из сопротивления перехода $R_{\text{п}}$. При этом была подтверждена линейная зависимость омической ($R_{\text{п}} + R_{\text{д}}$) и емкостной $1/(\omega C_{\text{д}})$ составляющих фарадеевского импеданса $Z_{\text{ф}}$ от $1/\sqrt{\omega}$ по уравнению (2. 520). Это означает, что в рассматриваемом случае не проявляются ни перенапряжения реакции, ни перенапряжение кристаллизации (§ 75, 76) и, таким образом, отсутствует какой-либо кристаллизационный контроль. Однако разность $R_{\text{п}} = R_{\text{ф}} - 1/(\omega C_{\text{ф}})$ [ур. (2. 520 в)] оказалась столь ничтожной, что для величины плотности тока обмена исследователям удалось указать только нижнюю границу ($i_0 \geq 0,4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$, по данным Розенталь и Эршлера ³³⁶, и $i_0 \geq 5 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$, по данным Гершпера ⁴⁹³).

Благодаря улучшению метода измерений при переменном токе, применению потенциостатических измерений при замыкании цепи ⁴⁹⁴ и особенно благодаря введению метода двойных импульсов (§ 103), Гершперу ^{495, 496} удалось определить плотности тока обмена i_0 и зависимость перенапряжения перехода от плотности тока $\eta_{\text{п}}(i)$, а также их зависимость от концентрации. На рис. 276 представлены полученные гальваностатическим методом двойных импульсов кривые плотность тока — потенциал, которые в пределах точности измерений описываются уравнением (2. 41) для чистого перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ с коэффициентом перехода $\alpha = 0,70$ при валентности перехода иона $z = 2$. Измеренные значения, показанные на рис. 276, могли бы, конечно, удовлетворить и соотношению

$$i = k_{+} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \epsilon} - k_{-} \cdot [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \epsilon} \quad (4. 219)$$

* Если, в соответствии с уравнением (2. 234), кривая $\lg(I_{\text{д}} - I)/I - \epsilon$ линейна с наклоном zF/RT , то это означает, что имеет место чисто диффузионное перенапряжение. Более пологая форма полярографической волны указывает на добавочное перенапряжение (например, $\eta_{\text{п}}$).

(при $z = 1$), полученному при предположении о последовательном протекании двух реакций перехода:

- 1) $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + e^-$ быстрая реакция
- 2) $\text{Hg} + \text{Hg}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + e^-$ медленная реакция

Коэффициент перехода α в уравнении (4. 219) имел бы значение $\alpha = 0,40$ и представлял бы собой коэффициент перехода α_2 для более медленной реакции перехода (2). Если порядок катодной электрохимической реакции $z_{0, \text{Hg}_2^{2+}} = +1$ (относительно ионов

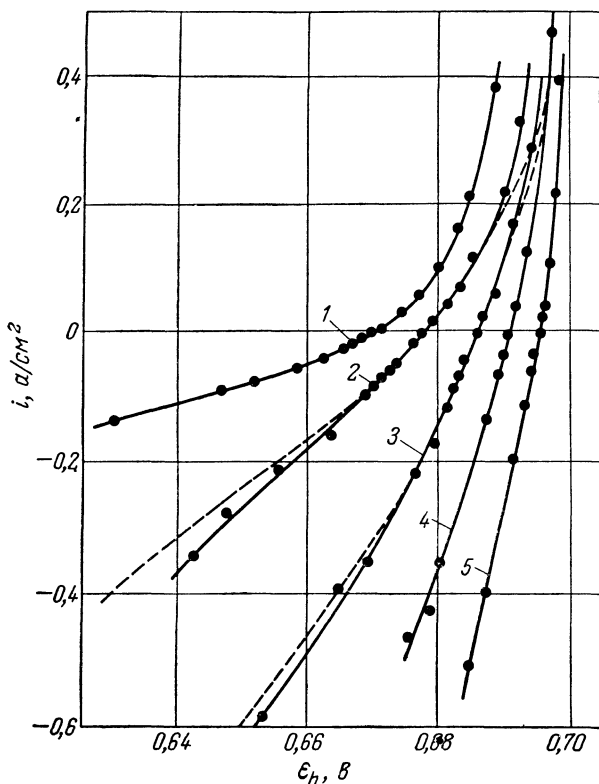


Рис. 276. Зависимость плотности тока от потенциала, полученная методом двойных импульсов на электроде $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ $(\text{ClO}_4)_2 + 1 \text{ M HClO}_4$ при 25°C и различных концентрациях ионов Hg_2^{2+} ; пунктирные кривые — теоретически рассчитанные для чистого перенапряжения перехода при $\alpha = 0,70$ и $z = 2$ (по Герисеру и Краузе ⁴⁹⁶):

1 — $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,59 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 2 — $1,0 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2,3 \cdot 10^{-3}$; 4 — $3,5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $5,3 \cdot 10^{-3}$.

Hg_2^{2+}), то в обоих случаях (при $z = 2$, когда существует одна реакция перехода с коэффициентом $\alpha = 0,70$, и при $z = 1$, когда существуют две реакции перехода с коэффициентом $\alpha = 0,40$), можно ожидать, что имеет место следующее соотношение:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Hg}_2^{2+}]} = z_{\text{о, Hg}_2^{2+}} - \frac{1}{2} (1 - \alpha) z = 0,70 \quad (4.220)$$

Выполнение этого соотношения показано на рис. 277. При наличии двух реакций перехода значения плотности тока, указанные на рис. 277, представляют собой кажущиеся плотности тока обмена i_0 , которые в два раза превышают плотность тока обмена $i_{0,2}$ реакции перехода (2):

$$i_0 = 2i_{0,2} \quad (4.221)$$

На основании данных рис. 277 можно сделать еще одно интересное заключение. В точке плавления твердая и жидкая ртуть различаются по плотности тока обмена и по характеру общей поляризационной кривой лишь незначительно. Коэффициент перехода α в исследованной области температур от 25°C до $-38,9^\circ \text{C}$ (жидкая и твердая ртуть) не зависит от температуры.

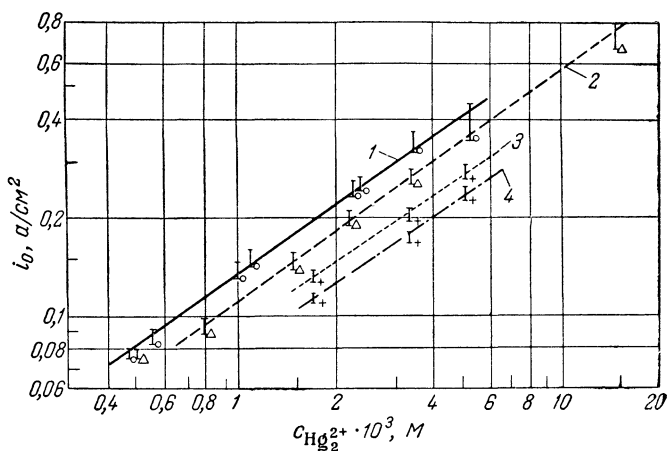


Рис. 277. Логарифмическая зависимость плотности тока обмена электрода $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ от концентрации ионов Hg_2^{2+} для различных температур при $\alpha = 0,70$, $z = 2$ и $z_{\text{о, Hg}_2^{2+}} = +1$ (по Гериншеру и Краузе ⁴⁹⁶):

1, 2 — в 1 М растворе HClO_4 при 25 и 0°C соответственно; 3, 4 — в 45% HClO_4 при $-38,8$ (жидк.) и $-38,9^\circ \text{C}$ (тврд.) соответственно.

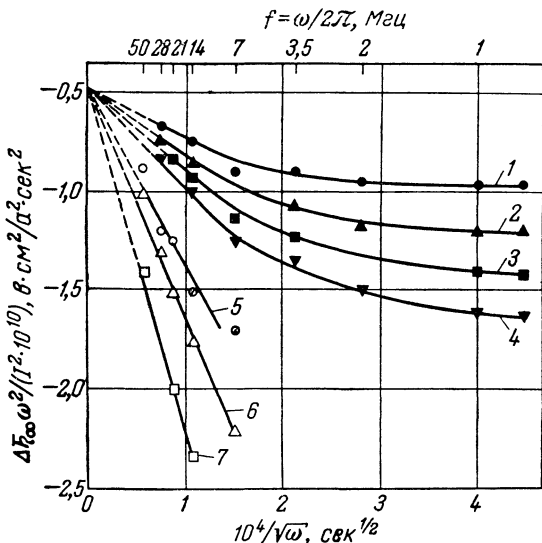


Рис. 278. Зависимость величины $\Delta\bar{\eta}_\infty$ от частоты $\omega = 2\pi f$ для электрода $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ в 0,2 М (1, 2, 3, 4) и 1,1 М растворах HClO_4 (5, 6, 7) при $24 \pm 2^\circ \text{C}$ (по Имаи и Делахей⁶¹¹):

1 — $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,47 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 2 — $0,23 \cdot 10^{-3}$; 3 — $0,12 \cdot 10^{-3}$; 4 — $0,058 \cdot 10^{-3}$; 5 — $0,73 \cdot 10^{-3}$; 6 — $0,35 \cdot 10^{-3}$; 7 — $0,067 \cdot 10^{-3}$.

При помощи метода фарадеевского выпрямления (см. § 85) Делахей, Сенда и Вейс⁶⁰⁹⁻⁶¹¹ исследовали тот же электрод $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ в хлорной кислоте и получили заметно завышенные значения плотностей тока обмена i_0 при одних и тех же концентрациях. Для самых высоких частот (10—50 Мгц), по данным измерений Имаи и Делахей⁶¹¹, выполняется линейная зависимость между величинами $\Delta\bar{\eta}_\infty \omega^2 / I^2$ и $1/\sqrt{\omega}$, что соответствует теории по уравнению (2. 568). В области, в которой выполняется уравнение (2. 592), $R_{\text{п}} \gg R_{\text{д}}$. При этом $\Delta\bar{\eta}_\infty$ представляет собой среднее значение перенапряжения (фарадеевское выпрямление) при протекании фарадеевского тока плотности $i = I \cdot \sin \omega t$. Рис. 278 передает эту зависимость. Как можно ожидать по уравнению (2. 582), все прямые на рис. 278 сходятся в одной точке, соответствующей значению $(1 - 2\alpha) zF/4RTC_{\text{дв}}^2$, не зависящему от концентрации. Это значение с учетом измеренной емкости двойного слоя $C_{\text{дв}} = 43 \text{ мкф} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к коэффициенту перехода $\alpha = 0,72$. Однако величины плотности тока обмена i_0 , определенные по наклону прямых, представленных на рис. 278, примерно в сто

раз превышают значения, измеренные гальваностатическим методом двойных импульсов Геришером и Краузе⁴⁹⁶ и Мацудой, Ока и Делахеем⁶⁰⁸. Возможно, что при высоких частотах, которые соответствуют значительно более коротким промежуткам времени измерения, наблюдаются только плотности тока обмена быстрой реакции перехода $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + e^-$, так как за такие короткие промежутки времени зависящее от потенциала изменение концентрации ионов Hg^+ уже не может отражать периодические колебания потенциала.

Измерения фарадеевского выпрямления Баркером⁶¹² на той же электродной системе с применением не очень высоких частот $f = \omega/2\pi \leq 1,6 \text{ Мгц}$ показали, в согласии с данными Делахея⁶⁰⁹⁻⁶¹¹, только диффузионные эффекты.

б) Электрод амальгама Zn/Zn^{2+}

Примером электрода металл/ионы металла, который кинетически был хорошо изучен, является электрод амальгама Zn/Zn^{2+} . Для этого электрода Рэндлсу^{26, 497}, Эршлеру и Розенталь⁴⁹², а также Геришеру⁴⁹⁸ при измерении импеданса удалось установить линейную зависимость омической ($R_{\Phi} = R_{\Pi} + R_{\text{д}}$) и емкостной [$1/(\omega C_{\Phi}) = 1/(\omega C_{\text{д}})$] составляющих фарадеевского импеданса от $1/\sqrt{\omega}$ [по ур. (2. 520)]. Из разности $R_{\Phi} - 1/(\omega C_{\Phi}) = R_{\Pi} = (RT/zF) \cdot i_0$ удалось определить такую важную для выяснения кинетики реакции величину, как плотность тока обмена i_0 .

Геришером^{498, 499} были проведены исследования на *висящей капле*, которая при вытекании из капилляра имела постоянную воспроизводимую величину и повисала на острие из позолоченной платины, впаянной в стекло. При таком методе амальгамный электрод мог воспроизводимо обновляться после каждого измерения. На рис. 279 показано расположение электродов, использованное Геришером.

Справедливость уравнения (2. 41) для перенапряжения перехода η_{Π} при значениях коэффициента перехода $\alpha = 0,75$ и валентности перехода $z = 2$ была подтверждена Геришером^{499, 500} и Фильштихом и Геришером⁵⁰¹ как гальваностатическим (см. рис. 137 и 138), так и потенциостатическим (см. рис. 141 и 144) методами измерений*. Кроме того, Фильштих и Геришер⁵⁰¹ нашли, что изменение плотности тока во времени $i(t)$ после потенциостатического наложения перенапряжения (см. рис. 141) находится в согласии с теорией [см. ур. (2. 554) и ур. (2. 555)].

* При этом необходимо было произвести экстраполяцию на момент включения $t = 0$.

Из зависимости плотности тока обмена от концентрации амальгамы [Zn] и от концентрации ионов цинка [Zn²⁺], определенной Эршлером и Розенталь⁴⁹², а также Геришером⁴⁹⁸ (рис. 280), можно найти значения для порядка электрохимической реак-

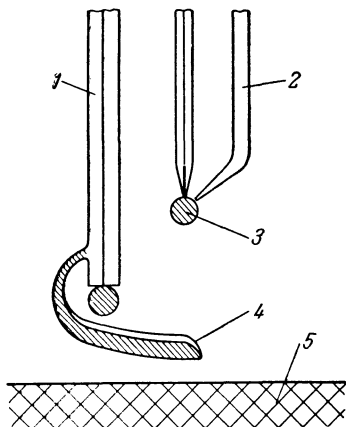


Рис. 279. Расположение электродов для измерений на виспящей амальгамной капле (по Геришеру^{498, 499}):

1 — капильный капилляр; 2 — капилляр Лuggина — Габера; 3 — виспящая капля измерительного электрода; 4 — стеклянный желоб; 5 — амальгамный электрод сравнения.

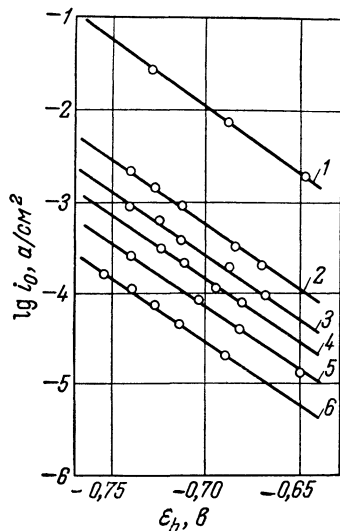


Рис. 280. Зависимость плотности тока обмена электрода амальгама Zn/ZnSO₄ + 2 н. Na₂SO₄ от равновесного потенциала ϵ_h (величина ϵ_h варьировалась путем изменения концентрации Zn в амальгаме) для различных постоянных значений концентрации ионов цинка (по Эршлеру и Розенталь⁴⁹²):

1 — [Zn²⁺] = 1 н.; 2 — 0,08 н.; 3 — 0,04 н.; 4 — 0,02 н.; 5 — 0,01 н.; 6 — 0,005 н.

ции z_0, j и z_B, j . Из данных для различных концентраций амальгамы следует [по ур. (3. 57)]

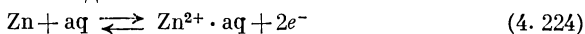
$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \epsilon_0} \right)_{\text{разл. [Zn]}} = \frac{zF}{RT} \left(\alpha + \frac{z_0, \text{Zn}}{v_{\text{Zn}}} \cdot \frac{n}{z} \right) = -0,28 \cdot \frac{2F}{RT} \quad (4. 222)$$

а из данных для различных концентраций Zn²⁺

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \epsilon_0} \right)_{\text{разл. [Zn}^{2+}\text{]}} = \frac{zF}{RT} \left(\alpha + \frac{z_0, \text{Zn}^{2+}}{v_{\text{Zn}^{2+}}} \cdot \frac{n}{z} - 1 \right) = +0,72 \cdot \frac{2F}{RT} \quad (4. 223)$$

Для валентности перехода $z = 2$ и коэффициента перехода $\alpha = 0,72$ при $v_{\text{Zn}} = -1$, $v_{\text{Zn}^{2+}} = +1$ и валентности электродной реакции $n = 2$ значения для порядка электрохимической

реакции оказываются равными $z_0, \text{Zn}^{2+} = +1$ и $z_{\text{в}, \text{Zn}} = +1$. Отсюда реакция перехода имеет вид:



Она идентична суммарной электродной реакции.

Значения порядка электрохимической реакции можно определить из данных рис. 280: плотность тока обмена при постоянном потенциале ϵ_h пропорциональна $[\text{Zn}^{2+}]$ (следовательно, $z_0, \text{Zn}^{2+} = +1$), а так как $\epsilon_0 = E_0 + (RT/nF) \times \ln([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Zn}]) = \text{const}$, то i_0 пропорциональна также и $[\text{Zn}]$ (таким образом, $z_{\text{в}, \text{Zn}} = +1$).

Справедливость уравнения (2.41) и, в частности, тот факт, что общая плотность тока i аддитивно складывается из анодной (i_+) и катодной (i_-) составляющих, была непосредственно доказана Лосевым⁵⁰² в его фундаментальной работе. Лосев применил амальгаму Zn (0,02—0,6 ат. %), меченную радиоактивным Zn⁶⁵. Одновременно с анодными и катодными кривыми потенциал — плотность тока (см. рис. 281) измерялись анодные составляющие i_+ плотности внешнего тока. Для этого определялось увеличение радиоактивности первоначально неактивного электролита. Катодная составляющая i_- определялась по разности между величинами общей плотности тока и его анодной составляющей. На рис. 281 показаны результаты для одного частного случая концентраций Zn^{2+} и амальгамы*.

Рис. 281. Зависимость плотности тока от потенциала для электрода 0,6 ат. % амальгама Zn/0,1 н. ZnSO_4 с добавкой $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (по Лосеву⁵⁰²):

1 — i_+ * определены по увеличению радиоактивности раствора (в амальгаме Zn⁶⁵); $\alpha = 0,58$; 51 мв; 2 — i_- определено как разность $i_{\text{экс}} - i_+$; $\alpha = 1 - \alpha = 0,32$; $i_{\text{экс}} = 92$ мв; 3 — $i_{\text{экс}}$.

Если принять валентность перехода $z = 2$, то из наклона кривых следует, что для всех исследованных концентраций амальгамы $\alpha = 0,58$ (анодные реакции) и $1 - \alpha = 0,32$ (катодные реакции). С ростом концентрации амальгамы (0,02—0,6 ат. %) кривая потенциал — анодная составляющая плотности внешнего тока сдвигалась в параллельном направлении (т. е. значение α

* Добавка $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ снижала плотность тока обмена до значений, при которых можно пренебречь перенапряжением диффузии по сравнению с перенапряжением перехода. В данном случае было достигнуто стократное снижение i_0 .

было постоянным) к более высоким плотностям тока (при постоянном потенциале). Концентрация ионов Zn^{2+} (0,02—0,3 н. раствор $ZnSO_4$) не влияла на положение этой кривой. Плотность тока изменялась пропорционально концентрации амальгамы. Это наблюдение подтверждает справедливость уравнения (4. 224) * и согласуется с ранее определенными значениями порядка электрохимической реакции $z_{B, Zn} = +1$ и $z_{B, Zn^{2+}} = 0$, первое из которых выражает пропорциональность плотности тока концентрации цинка в амальгаме, а второе — независимость ее от концентрации ионов цинка в растворе.

Лосев⁵⁰³ исследовал также влияние на кинетику процесса добавок $MgSO_4$ и поверхностно-активных веществ, таких, как $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$. Эти добавки сильно снижают плотность тока обмена.

в) Электрод амальгама Cd/Cd^{2+}

Перенапряжение на электроде из амальгамы кадмия также исследовалось различными методами. Из-за большой величины плотности тока обмена Рэндлс^{26, 497} смог указать значение для i_0 [из разности $R_{\Phi} - 1/(\omega C_{\Phi})$ составляющих фарадеевского импеданса] только в грубом приближении. Здесь тоже R_{Φ} и $1/(\omega C_{\Phi})$ показывали линейную зависимость от $1/\sqrt{\omega}$, которую можно было предполагать по уравнениям (2. 520а, б) при наложении перенапряжений перехода и диффузии и которую также удалось подтвердить Геришеру⁵⁰⁴. Зависимость плотности тока обмена от концентрации ионов Cd^{2+} , полученная Геришером из сопротивления перехода $R_{п}$, показана на рис. 282 (кривая 2). Плотности тока обмена в том же электролите были определены, кроме того, Берзинсом и Делахеем⁵⁰⁵ (кривая 1) методом гальваностатического замыкания цепи [по ур. (3. 18)] и Фильштихом и Делахеем⁵⁰⁶ (кривая 4) из результатов, полученных при потенциостатическом замыкании цепи [по ур. (2. 431)]**. Так как теория позволяет пользоваться соответствующими уравнениями только при низких значениях перенапряжения, данные рис. 282 были получены при перенапряжении от 2 до 5 мв. Позднее с помощью метода двойных импульсов Геришер и Краузе⁴⁹⁵ определили из опытов по гальваностатическому замыканию цепи анодные и катодные кривые плотность тока — напряжение для чистого перенапряжения перехода при больших перенапряжениях.

* Для объяснения полученных результатов В. Лосев⁵⁰³ принимает следующий механизм реакции: $Zn \rightleftharpoons Zn^+ + e^-$, $Zn^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + e^-$ со значениями валентности перехода $z_0 = z_B = 1$, коэффициентом перехода $\alpha_B = 0,16$ ($1 + \alpha_B = 1,16$) и $1 - \alpha_0 = 0,64$. Решить, какой из обоих механизмов более правильный, пока не представляется возможным.

** С учетом омического сопротивления $R_{ом}$ гальванической ячейки.

Результаты этих измерений представлены на рис. 283. Зависимость определенных из этих кривых значений плотности тока обмена от концентрации Cd^{2+} можно также увидеть на рис. 282 (кривая 3).

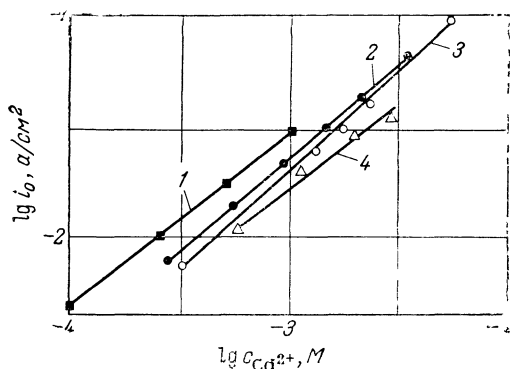


Рис. 282. Зависимость плотности тока обмена электрода амальгама кадмия (0,6 мол. % Cd — кривые 1, 2, 4 и 1 мол. % Cd — кривая 3) в 0,5 M Na_2SO_4 при 25° С от концентрации Cd^{2+} :

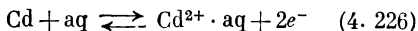
1 — $\alpha = 0,78$; методом гальваностатического замыкания цепи (по Берзинсу и Делаею ⁵⁰⁵); 2 — $\alpha = 0,83$; из сопротивления перехода $R_{\text{п}}$ по измерениям в переменном токе (по Гершперу ⁵⁰⁴); 3 — $\alpha = 0,89$; методом гальваностатического замыкания цепи (по Гершперу и Краузе ⁴⁹³); 4 — $\alpha = 0,75$; методом потенциостатического замыкания цепи (по Фильштиху и Делаею ⁵⁰⁶).

Из наклона прямых на рис. 282 [по ур. (3. 54)]:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Cd}^{2+}]} = z_{0, \text{Cd}^{2+}} - (1 - \alpha) \cdot \nu_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \frac{z}{n} = 0,8 \quad (4. 225)$$

при значениях валентности перехода $z = 2$, коэффициента перехода $\alpha \approx 0,89$, стехиометрическом числе $\nu_{\text{Cd}^{2+}} = +1$ и валентности электродной реакции

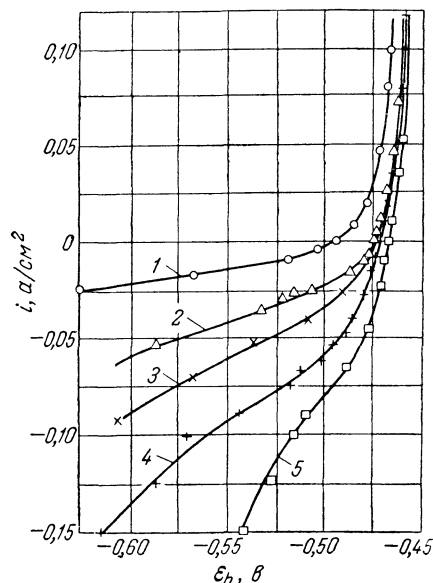
$n = 2$ находят значение порядка катодной электрохимической реакции $z_{0, \text{Cd}^{2+}} = +1$. Отсюда реакцию перехода можно представить в виде



что совпадает с суммарной электродной реакцией.

Рис. 283. Зависимость напряжения от плотности тока на электроде 1 мол. % амальгама $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+} + 0,5 \text{ M } \text{Na}_2\text{SO}_4$ для различных концентраций Cd^{2+} , определенная методом двойных импульсов (по Гершперу и Краузе ⁴⁹⁵):

1 — $[\text{Cd}^{2+}] = 0,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $i_0 = 7,6 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$; 2 — $1,4 \cdot 10^{-3}$; 25,6; 3 — $1,8 \cdot 10^{-3}$; 31; 4 — $2,3 \cdot 10^{-3}$; 40; 5 — $6 \cdot 10^{-3}$; 98,4.



Влияние поверхностно-активных веществ, таких, как $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$, на перенапряжение электрода амальгама Cd/Cd²⁺ исследовал Лосев^{503, 507}. При этом он наблюдал необычные катодные предельные токи, снижавшиеся с ростом концентрации $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$ и при введении в раствор MgSO₄ и возраставшие с увеличением концентрации Cd²⁺.

г) Другие амальгамные электроды

Рэндлс и Сомертон^{26, 497} установили линейную зависимость омической $R_{\Phi} = R_{\Pi} + R_{д}$ и емкостной $1/(\omega C_{\Phi}) = 1/(\omega C_{д})$ составляющих фарадеевского импеданса от $1/\sqrt{\omega}$ по уравнениям (2. 520а, б) также для электродов Tl(Hg)/Tl⁺, Pb(Hg)/Pb²⁺, Cu(Hg)/Cu²⁺, Bi(Hg)/Bi³⁺ и для электродов из амальгам щелочных металлов Na(Hg)/Na⁺, K(Hg)/K⁺ и Cs(Hg)/Cs⁺. Однако сопротивления перехода $R_{\Pi} = R_{\Phi} - 1/\omega C_{\Phi}$ для большинства амальгамных электродов оказались настолько малы, что их значения, а следовательно, и плотности тока обмена, либо совсем нельзя было определить, либо весьма приближенно. Только для Cu(Hg)/Cu²⁺ и Bi(Hg)/Bi³⁺ + HClO₄ удалось измерить R_{Π} и i_0 .

Есин, Лошкарев и Софийский⁵⁰⁸, изучая катодное выделение Na и K на струйчатом ртутном электроде, на котором условия для диффузии были чрезвычайно благоприятны, также не смогли установить никакого перенапряжения перехода η_{Π} в качестве составляющей общего перенапряжения η ($i_0 > 10$ а·см⁻²). Общее перенапряжение при этом было только перенапряжением диффузии $\eta_{д}$.

Из кривых потенциал — время после включения постоянного катодного тока (гальваностатические условия) Делахею и Матто^{36, 65} удалось определить величины, характеризующие реакцию перехода для выделения Ni и Co на ртути. При этом, в соответствии с уравнением (2. 534), из наклона прямых зависимости $\lg(1 - \sqrt{t/\tau})$ от потенциала ϵ_h (рис. 284) находят величину $(1 - \alpha) z/z_0, Me^{z+}$. Как для Ni, так и для Co можно принять $z = 2$, так что при значении порядка электрохимической реакции $z_0, Me^{z+} = 1$ коэффициенты перехода α оказываются равными для выделения Ni в растворах KCNS и KCl соответственно 0,50 и 0,73 и для выделения Co в растворе KCl — 0,69. Экстраполируя кривые до значения $t/\tau = 0$ [$\lg(1 - \sqrt{t/\tau}) = 0$], можно получить начальные значения перенапряжения перехода в области примененных плотностей тока i .

При помощи метода фарадеевского выпрямления (см. § 85) Баркер, Файрклот и Гарднер^{612, 613} исследовали плотности тока

обмена и коэффициенты перехода для амальгамных электродов $Tl(Hg)/Tl^I$, $Pb(Hg)/Pb^{II}$, $Zn(Hg)/Zn^{II}$, $Cd(Hg)/Cd^{II}$, $Bi(Hg)/Bi^{III}$, $Sn(Hg)/Sn^{II}$, $Cu(Hg)/Cu^I$, $In(Hg)/In^{III}$ в различных электролитах. Однако эти данные еще недостаточно подтверждены экспериментально.

Именно с помощью метода фарадеевского выпрямления Имаи и Делахей⁶¹⁴ определили плотности тока обмена i_0 и коэффициенты

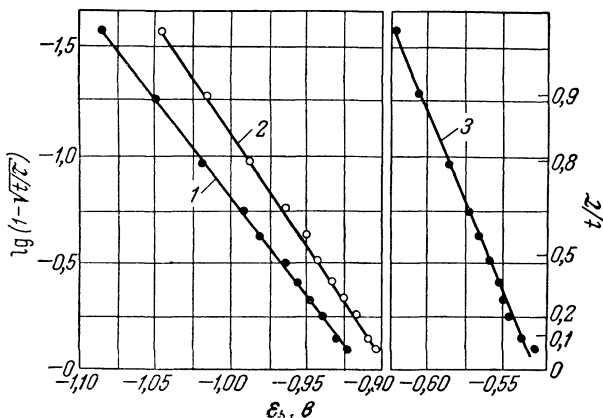


Рис. 284. Зависимость потенциала от времени после включения катодного тока (τ — переходное время) в гальваностатических условиях для реакции выделения Ni и Co на Hg [по ур. (2. 411)] при 30° С (по Делахею и Матто⁶⁵):

1 — Ni в растворе KCl, $\frac{(1-\alpha)z}{z_0, Ni(II)} = 0,54$; 2 — Co в растворе KCl, $\frac{(1-\alpha)z}{z_0, Co(II)} = 0,61$;

3 — Ni в растворе KCNS, $\frac{(1-\alpha)z}{z_0, Ni(II)} = 1,0$.

перехода α для различных амальгамных электродов щелочных металлов $Me(Hg)/0,498 M MeCl + 0,002 M MeOH$. При этом они использовали уравнение (2. 590), в соответствии с которым между величинами $\Delta\bar{\eta}_\infty/V^2$ и $1/\sqrt{\omega}$ имеет место линейная зависимость ($\Delta\bar{\eta}_\infty$ — среднее во времени значение перенапряжения, V — амплитуда переменного напряжения, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота). Концентрация щелочного металла в амальгаме составляла от 0,74 до $1,2 \cdot 10^{-3} M$. Применялись частоты до 3 Мгц. В этом исследовании было установлено, что для щелочных металлов (Li, Na, K, Rb и Cs) коэффициенты перехода α имеют значения от 0,35 до 0,43, а плотности тока обмена i_0 — от 72 до $219 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$.

§ 161. Перенапряжение перехода и кинетика реакций на жидких электродах (амальгамах) в растворах, содержащих комплексные ионы

Механизм электродной реакции, в которой происходит превращение комплексных ионов, не обязательно представлять через образование простых гидратированных ионов металлов, а можно предусматривать непосредственное образование металлом комплексных ионов. На это указывал уже Габер⁵⁰⁹. Однако такое представление получило поддержку только много позднее¹⁵⁶ на основании экспериментальных данных. При растворении металла совсем не обязательно первоначальное образование простого гидратированного иона. Участвующий в реакции перехода ион металла непосредственно на фазовой границе реагирует с определенным числом молекул — комплексообразователей с образованием *промежуточного комплекса* или даже устойчивого комплекса. Особая роль, которая при этом приписывается образованию или разрядке комплексного иона, является, однако, только кажущейся. Фактически «простой» гидратированный ион также имеет комплексную структуру, так как этот ион всегда устойчивее негидратированного иона благодаря его связи с гидратирующими молекулами воды. В «настоящих» комплексных ионах комплексообразователями замещаются только части гидратных оболочек. Реакцию взаимодействия иона с молекулой воды не учитывают только потому, что в растворе электролита вода всегда находится в большом избытке, так что ее концентрация практически не изменяется.

Ниже приведены примеры амальгамных электродов, кинетика которых была исследована подобно тому, как это делал Герингер^{498, 500, 504}. Метод измерения во всех этих случаях был один и тот же. Экстраполируя кривую зависимости омической составляющей фарадеевского импеданса $R_{\Phi} = R_{\Pi} + R_{\text{д}}$ от $1/\sqrt{\omega}$ к значению $1/\sqrt{\omega} \rightarrow 0$, находили сопротивление перехода, из которого можно было рассчитать плотность тока обмена i_0 . Во всех случаях составляющие фарадеевского импеданса R_{Φ} и $1/(\omega C_{\Phi}) = 1/(\omega C_{\text{д}})$ зависели от $1/\sqrt{\omega}$ линейно. Отсюда можно сделать вывод, что скорость электродного процесса не определялась никакими химическими реакциями или адсорбционными процессами. Для амальгамы меди в растворах этилендиамина и аммиака меди Рэндлсу^{26, 497} удалось установить законы импеданса поляризации и измерить сопротивление перехода. Однако кинетика реакции Рэндлсом не была выяснена.

а) Электрод амальгама $Zn/[Zn(OH)_4]^{2-}$

В щелочном растворе благодаря избытку ионов OH^- цинк растворяется, образуя комплекс $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Равновесный потенциал ε_0 определяется уравнением Нернста $\varepsilon_0 = E_0 + (RT/2F) \times \lg \{ [Zn^{II}] / [Zn] \cdot [OH^-]^4 \}^{504}$, так что суммарной электродной реакцией является

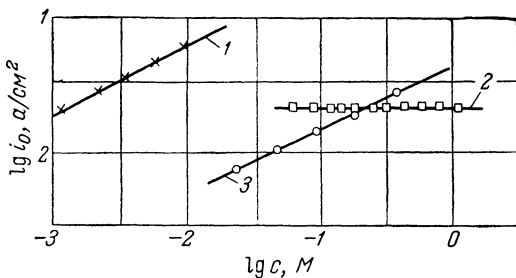


Рис. 285. Определенная из данных измерения импеданса поляризации зависимость логарифма плотности тока обмена электрода амальгама $Zn/[Zn(OH)_4]^{2-}$ в 5 M растворе NaCl от логарифма концентрации $\lg c$ (по Герिशеру ⁴⁹⁸):

$$1 - c = [Zn(OH)_4^{2-}] = [Zn^{II}], \quad \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = 0,51 \pm 0,02; \quad 2 - c = [OH^-], \quad \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = 0; \\ 3 - c = [Zn] \text{ в амальгаме,} \quad \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = 0,48 \pm 0,02.$$

наклона прямых на рис. 285 при $v_{OH^-} = -4$ и $v_{Zn} = -1$ (из суммарной электродной реакции) следует

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [Zn^{II}]} = z_{o, Zn^{II}} - (1 - \alpha) \cdot 1 \cdot \frac{2}{2} = 0,51 \pm 0,02 \quad (4.228a)$$

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [OH^-]} = z_{o, OH^-} - (1 - \alpha) \cdot (-4) \cdot \frac{2}{2} = 0 \quad (4.228б)$$

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [Zn]} = z_{b, Zn} + \alpha \cdot (-1) \cdot \frac{2}{2} = 0,48 \pm 0,02 \quad (4.228в)$$

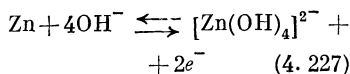
Отсюда при $\alpha = 0,51$ значения для порядка электрохимической реакции $z_{o, j}$ и $z_{b, j}$ оказываются равными:

$$z_{o, Zn^{II}} = 1,00 \\ z_{o, OH^-} = -2,04 \approx -2 \quad (4.229) \\ z_{b, Zn} = +0,99 \approx +1$$

Таким образом, для окислителя S_o , участвующего в реакции перехода, справедливо уравнение

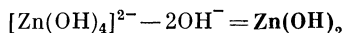
$$[S_o] = K_o \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} \quad (4.230)$$

потенциал ε_0 определяется уравнением Нернста $\varepsilon_0 = E_0 + (RT/2F) \times \lg \{ [Zn^{II}] / [Zn] \cdot [OH^-]^4 \}^{504}$, так что суммарной электродной реакцией является

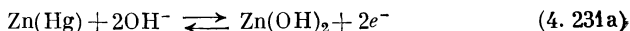


На рис. 285 приведены зависимости плотности тока обмена i_0 от концентрации комплексов цинка $[Zn(OH)_4^{2-}] = [Zn^{II}]$, ионов OH^- и цинка в амальгаме (по Герिशеру ⁴⁹⁸). Поскольку $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = z_{o, K} - (1 - \alpha) v_K z/n = z_{b, K} + \alpha v_K z/n$ [ур. (3.54)], из $z = 2$, $n = 2$, $v_{Zn^{II}} = +1$,

так что окислителем S_0 является



Концентрация восстановителя $[S_B]$ пропорциональна $[\text{Zn}]$ в ртутно-цинковом растворе. Следовательно, восстановителем S_B является растворенный в ртути цинк. Отсюда реакцию перехода можно записать в виде



с последующим равновесием



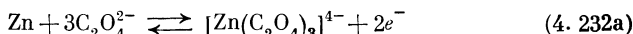
Таким образом, в электродной реакции участвует имеющаяся в малой концентрации $\text{Zn}(\text{OH})_2$, которая находится в равновесии с преимущественно содержащимся в растворе комплексом $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

б) Электрод амальгама Zn/оксалатный комплекс Zn

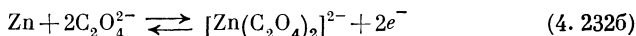
В растворе, содержащем большой избыток оксалат-иона, равновесный потенциал ε_0 системы амальгама Zn/оксалатный комплекс Zn определяется уравнением Нернста

$$\varepsilon_0 = E_0 + (RT/2F) \lg \{[\text{Zn}^{\text{II}}]/[\text{Zn}][\text{Ox}^{2-}]^3\}$$

Отсюда следует, что суммарная электродная реакция при повышенных концентрациях оксалата протекает по уравнению



При пониженных концентрациях оксалата протекает суммарная реакция



На рис. 286 представлена зависимость плотности тока обмена i_0 от концентрации комплекса Zn^{II} (в виде $[\text{Zn}(\text{Ox})_3]^{4-}$ или $[\text{Zn}(\text{Ox})_2]^{2-}$) и оксалата $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ox}^{2-}]$, измеренная Герингером⁴⁹⁸ для выяснения кинетики реакции. Так как в соответствии с суммарной электродной реакцией $\nu_{\text{Zn}^{\text{II}}} = +1$, $\nu_{\text{Ox}} = -3$ [см. ур. (4. 232a)] или $\nu_{\text{Ox}} = -2$ [см. ур. (4. 232b)], $n = 2$ и валентность перехода $z = 2$ (в реакции перехода участвует ион Zn^{2+}), из экспериментальной концентрационной зависимости (рис. 286) и уравнения (3. 54) следует

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Zn}^{\text{II}}]} = z_{\text{Ox}, \text{Zn}^{\text{II}}} - (1 - \alpha) \cdot (+1) \cdot \frac{2}{2} = 0,80 \pm 0,05 \quad (4. 233)$$

Для высоких концентраций оксалата, в соответствии с данными рис. 286

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Ox}]} = z_{0, \text{Ox}} - (1 - \alpha) \cdot (-3) \cdot \frac{2}{2} = -1,33 \quad (4. 234a)$$

и для малых концентраций оксалата

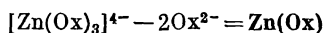
$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Ox}]} = z_{0, \text{Ox}} - (1 - \alpha) \cdot (-2) \cdot \frac{2}{2} = -0,55 \quad (4. 234б)$$

Из этих уравнений при $\alpha = 0,80$ находят значения для порядка электрохимической реакции:

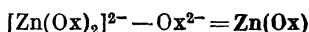
$$n_{0, \text{Zn}^{\text{II}}} = +1 \quad (4. 235)$$

$$z_{0, \text{Ox}} = -2 \text{ и соответственно } z_{0, \text{Ox}} = -1 \quad (4. 236)$$

На основании этих значений для порядка реакции можно сделать вывод, что окислителем при высоких концентрациях оксалата является



и при малых концентрациях оксалата



Таким образом, в обоих случаях имеет место одна и та же реакция перехода

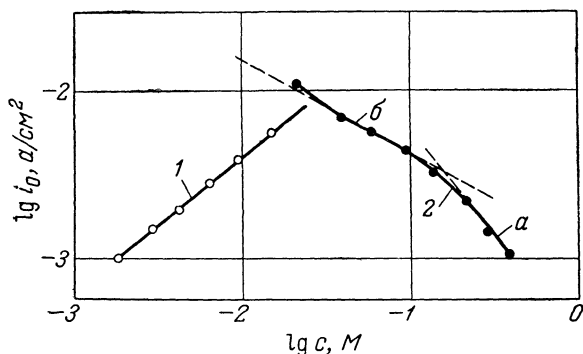
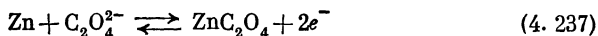
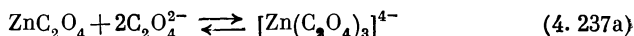


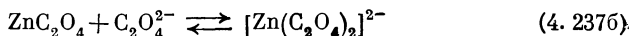
Рис. 286. Полученная на основе измерений импеданса поляризации зависимость плотности тока обмена электрода амальгама Zn/оксалатный комплекс Zn в 2M растворе KCl при 61° С от логарифма концентрации $\lg c$ (по Гершеру⁴⁹⁸):

1 - $c = [\text{Zn}^{\text{II}}]$ (соответственно для $[\text{Zn}(\text{Ox})_3]^{4-}$ и $[\text{Zn}(\text{Ox})_2]^{2-}$), $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = 0,80 \pm 0,05$;
2 - $c = [\text{Ox}^{2-}]$; а - $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = -1,33$, б - $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = -0,55$.

за которой, в зависимости от концентрации оксалата, следует одно из двух равновесий:



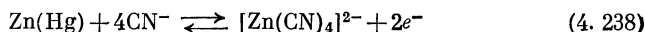
или



В первом случае преобладает комплекс $[\text{Zn}(\text{Ox})_3]^{4-}$ и во втором — $[\text{Zn}(\text{Ox})_2]^{2-}$. Концентрация комплекса $\text{Zn}(\text{Ox})$ всегда мала.

в) Электрод амальгама Zn/цианидный комплекс Zn

При повышенных концентрациях цианида, как это следует из зависимости равновесного потенциала от концентрации компонентов реакции, в растворе преимущественно находятся цианидные комплексы $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, так что суммарная электродная реакция протекает по уравнению



Для этого электрода из концентрационной зависимости плотности тока обмена Гершпер также установил кинетику реакции. Однако на рис. 287 изображен график зависимости $\lg i_0$ не от $\lg c$, а от равновесного потенциала ϵ_0 , который сдвигается при изменении концентрации реагентов. Для определения порядка реакции нужно использовать уравнение (3.57)*. При вытекающих из суммарной электродной реакции [ур. (4.238)] значениях $\nu_{\text{ZnII}} = +1$, $\nu_{\text{CN}^-} = -4$, $n = 2$ и валентности перехода $z = 2$ из данных рис. 287 следует:

$$\frac{RT}{2F} \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \epsilon_0} \right)_{\text{разл.} [\text{ZnII}]} = \alpha - 1 + \frac{z_0, \text{ZnII}}{1} \cdot \frac{2}{2} = 0,55 \pm 0,03 \quad (4.239a)$$

$$\frac{RT}{2F} \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \epsilon_0} \right)_{\text{разл.} [\text{CN}^-]} = \alpha - 1 + \frac{z_0, \text{CN}^-}{-4} \cdot \frac{2}{2} = 0,55 \pm 0,03 \quad (4.239b)$$

Дополнительно к этим зависимостям Гершпер установил еще одну очень интересную особенность. Плотность тока обмена i_0 сильно зависит от концентрации ионов OH^- , которые в суммарную реакцию совсем не входят. Несмотря на это, эти ионы оказывают влияние на скорость электродной реакции. Следовательно, здесь имеет место каталитическое влияние ионов OH^- .

* Сравни также уравнения (4.222) и (4.223).

В соответствии с уравнением (3. 54), при $v_{\text{OH}^-} = 0$ * было найдено:

$$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{OH}^-]} \right)_{[\text{Zn}^{\text{II}}], [\text{Zn}], [\text{CN}^-]} = z_{0, \text{OH}^-} - (1 - \alpha) \cdot 0 \cdot \frac{2}{2} = z_{0, \text{OH}^-} = +2^{**} \quad (4. 240)$$

При $\alpha = 0,55$ из уравнений (4. 239) и (4. 240) находят значения для порядка электрохимической реакции $z_{0, j}$:

$$\begin{aligned} z_{0, \text{Zn}^{\text{II}}} &= +1 \\ z_{0, \text{CN}^-} &= -4 \\ z_{0, \text{OH}^-} &= +2 \end{aligned} \quad (4. 241)$$

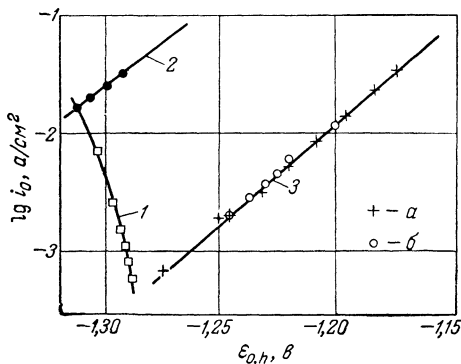
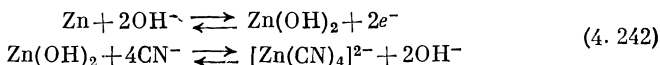


Рис. 287. Полученная методом измерения импеданса поляризации зависимость плотности тока обмена электрода 1 мол. % амальгама Zn/цианид Zn в 2 M растворе KCl при 73° C от равновесного потенциала (по Гершперу ⁴⁹⁸). Величина $\epsilon_{0, h}$ варьировалась путем изменения концентрации:

1 — иона OH^- ; 2 — комплекса $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ или Zn^{II} ; 3 — ионов Zn^{II} (а) и CN^- (б);
2, 3 — $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = 0,55 \pm 0,03$.

Следовательно, механизм электрода амальгама Zn/цианид Zn можно выразить реакциями



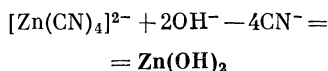
* $v_{\text{OH}^-} = 0$ означает, что ионы OH^- не входят в суммарную реакцию.

** При $v_{\text{OH}^-} = 0$ величина $[\text{OH}^-]$ может не иметь никакого непосредственного влияния на равновесный потенциал. Вытекающее из данных рис. 287 небольшое влияние $[\text{OH}^-]$ связано с изменением $[\text{Zn}^{\text{II}}]$ и $[\text{CN}^-]$ по сравнению с их аналитическими концентрациями. При определении порядка реакции z_{0, OH^-} эти изменения концентрации и потенциала учитывались.

На основании этих данных можно записать уравнение равновесия

$$\begin{aligned} c_0 &= [\text{S}_0] = \\ &= K_0 [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \cdot [\text{OH}^-]^2 / [\text{CN}^-]^4 \end{aligned}$$

а следовательно, веществом S_0 , участвующим в реакции перехода, является



Таким образом, здесь протекает та же реакция перехода, что и для гидроксильного комплекса Zn.

Оба эти уравнения дают суммарную электродную реакцию, в которой каталитически действующие ионы OH^- не участвуют.

г) Электрод амальгама Zn/аммиакат Zn

Для данного электрода, в зависимости от pH, следует различать два механизма процесса. Когда $[\text{NH}_3] \ll [\text{OH}^-]$, в растворе преимущественно присутствуют комплексы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Как показали специальные исследования Гершера⁴⁹⁸, при этом

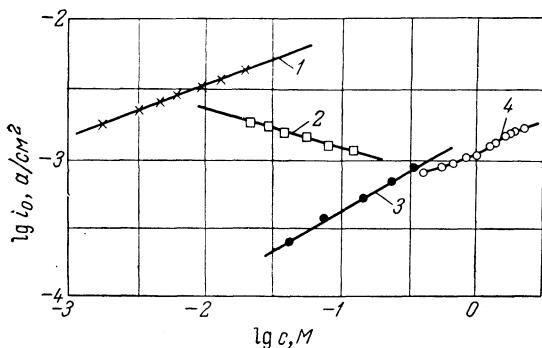
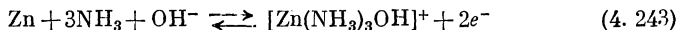


Рис. 288. Полученная методом измерения импеданса поляризации зависимость плотности тока обмена электрода амальгама Zn/аммиакат Zn в 2 M растворе NaCl от логарифма концентраций (по Гершеру⁴⁹⁸):

1 - $c = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})^+] = [\text{Zn}^{\text{II}}]$, $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = 0,41 \pm 0,03$; 2 - $c = [\text{OH}^-]$,
 $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = -0,28 \pm 0,02$; 3 - $c = [\text{Zn}$ в амальгаме], $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = 0,57 \pm 0,03$;
 4 - $c = [\text{NH}_3]$, $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} = 0,65 \pm 0,03$.

условии на электроде протекают реакции, соответствующие механизму электрода амальгама Zn/гидроксильный комплекс Zn с участием комплекса $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Если, напротив, $[\text{NH}_3] \gg [\text{OH}^-]$, то в растворе преобладают комплексы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})]^+$, что установлено из экспериментальной зависимости равновесного потенциала ϵ_0 от концентраций реагирующих компонентов, примерно соответствующей суммарной электродной реакции



Определение порядка электрохимической реакции позволило также и здесь выяснить механизм процесса. При определенных из суммарной электродной реакции [ур. (4.243)] значениях $\nu_{\text{Zn}^{\text{II}}} = +1$, $\nu_{\text{Zn}} = -1$, $\nu_{\text{NH}_3} = -3$, $\nu_{\text{OH}^-} = -1$ и $n = 2$, а также при валентности перехода $z = 2$ из данных рис. 288 на

основании уравнения (3. 54) получаются следующие соотношения для порядка катодной реакции z_o, j :

$$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [Zn^{II}]} = z_o, Zn^{II} - (1 - \alpha) \cdot (+1) \cdot \frac{2}{2} = +0,41 \pm 0,03 \quad (4. 244a)$$

$$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [NH_3]} = z_o, NH_3 - (1 - \alpha) \cdot (-3) \cdot \frac{2}{2} = +0,65 \pm 0,03 \quad (4. 244б)$$

$$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [OH^-]} = z_o, OH^- - (1 - \alpha) \cdot (-1) \cdot \frac{2}{2} = -0,28 \pm 0,02 \quad (4. 244в)$$

и для порядка анодной реакции z_b, j :

$$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [Zn]} = z_b, Zn + \alpha \cdot (-1) \cdot \frac{2}{2} = +0,57 \pm 0,03 \quad (4. 245)$$

Из этих определенных Геришером концентрационных зависимостей при $\alpha = 0,42$ следует:

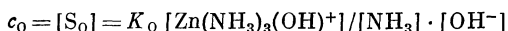
$$z_o, Zn^{II} = +0,99 \approx +1$$

$$z_o, NH_3 = -1,09 \approx -1 \quad (4. 246)$$

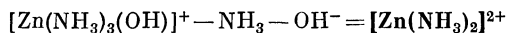
$$z_o, OH^- = -0,86 \approx -1$$

$$z_b, Zn = +0,99 \approx +1 \quad (4. 247)$$

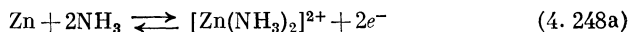
На основании полученных для порядка электрохимической реакции значений можно сделать вывод, что электродному процессу предшествует равновесная реакция, удовлетворяющая уравнению



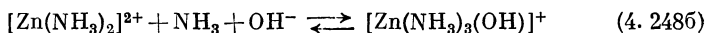
а потому участвующим в реакции перехода окислителем S_o является



Таким образом, реакция перехода имеет вид



причем за ней следует равновесная реакция

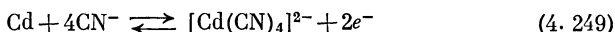


Вместе обе эти реакции определяют суммарную электродную реакцию.

д) Электрод амальгама Cd/цианидный комплекс Cd

Электрод амальгама Cd/цианид Cd, кинетика реакций на котором была изучена Геришером⁵⁰⁴, обладает еще одной особенностью. Реакции перехода при малых и больших концентрациях

цианида различны. Однако суммарная электродная реакция во всей области исследованных концентраций ионов CN^- имеет вид



Это следует из экспериментально подтвержденного уравнения Нернста $\varepsilon_0 = E_0 + (RT/2F) \cdot \lg [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] / [\text{Cd}] \cdot [\text{CN}^-]^4$.

При найденных из суммарной электродной реакции значениях $\nu_{\text{CdII}} = +1$, $\nu_{\text{Cd}} = -1$, $\nu_{\text{CN}^-} = -4$, $n = 2$, $z = 2$ из данных

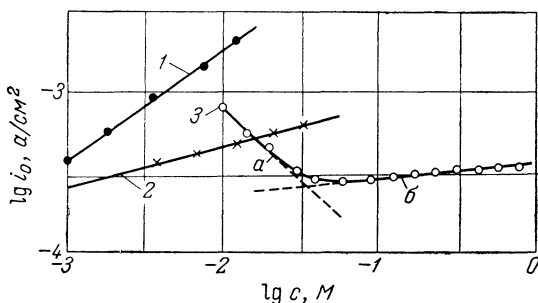


Рис. 289. Полученная методом измерения импеданса поляризации зависимость плотности тока обмена электрода амальгама Cd/цианид Cd в 5 M растворе NaCl + NaCN от логарифма концентрации $\lg c$ (по Гершперу⁵⁰⁴):

1 — $c = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = [\text{CdII}]$, $[\text{NaCN}] = 1,4 \text{ M}$, $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = 0,70 \pm 0,02$; 2 — $c = [\text{Cd в амальгаме}]$, $[\text{CdII}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{NaCN}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = 0,25 \pm 0,02$; 3 — $c = [\text{CN}^-]$, $[\text{Cd}] = 0,8 \text{ мол. \%}$, $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = -0,90$ (а) и $+0,09$ (б).

рис. 289 в соответствии с уравнением (3.54) получаются следующие соотношения для порядка электрохимической реакции:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{CdII}]} = z_{\text{CdII}} - (1 - \alpha) \cdot (+1) \cdot \frac{2}{2} = +0,70 \pm 0,02 \quad (4.250a)$$

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{CN}^-]} = z_{\text{CN}^-} - (1 - \alpha) \cdot (-4) \cdot \frac{2}{2} = +0,09 \quad (4.250б)$$

(при больших концентрациях CN^-)

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{CN}^-]} = z_{\text{CN}^-} - (1 - \alpha) \cdot (-4) \cdot \frac{2}{2} = -0,90 \quad (4.251a)$$

(при малых концентрациях CN^-)

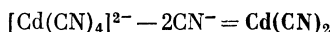
$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Cd}]} = z_{\text{Cd}} + \alpha \cdot (-1) \cdot \frac{2}{2} = +0,25 \pm 0,02 \quad (4.251б)$$

Отсюда при $\alpha_1 = 0,75$ для малых и $\alpha_2 = 0,70$ для больших концентраций цианида можно рассчитать:

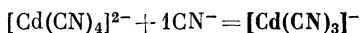
$$\begin{aligned} z_{в, Cd} &= +1 \\ z_{о, CdII} &= +1 \\ z_{о, CN^-} &= -1,90 \approx -2 \quad ([CN^-] < 0,05 M) \\ z_{о, CN^-} &= -1,11 \approx -1 \quad ([CN^-] > 0,05 M) \end{aligned} \quad (4. 252)$$

Из полученных значений порядка электрохимической реакции следует, что веществом S_o , участвующим в реакции перехода, является:

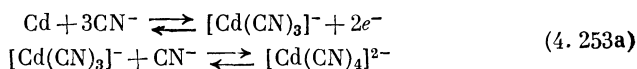
при малых концентрациях цианида ($[CN^-] < 0,05 M$)



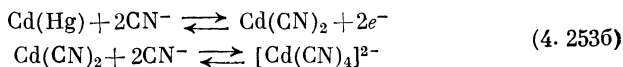
при высоких концентрациях цианида ($[CN^-] > 0,05 M$)



Таким образом, механизм процесса, протекающего на электроде амальгама Cd/цианид Cd, можно описать уравнениями: при высоких концентрациях цианида ($[CN^-] > 0,05 M$)



при низких концентрациях цианида ($[CN^-] < 0,05 M$)



Сумма этих уравнений в обоих случаях дает уравнение (4. 249) для суммарной электродной реакции. Следовательно, здесь имеют место две параллельно протекающие конкурирующие реакции перехода.

§ 162. Перенапряжение перехода на твердых металлических электродах

а) Более ранние измерения на Fe, Zn и Cu

Так как процессы кристаллизации на твердых электродах протекают с большим торможением, едва ли возможно в этих случаях определить перенапряжение перехода с помощью измерений при постоянном токе. Поэтому уже Ройтер, Юза и Полуян^{510, 511}, исследуя Fe и Zn, применяли метод осциллографической записи кривых электродный потенциал — время после гальваностатического замыкания или размыкания цепи. При этом было показано, что если принять во внимание емкость

двойного слоя $C_{дв}$ для чистого перенапряжения перехода при $\alpha = 0,50$ (т. е. $b = 0,06$ в), то для $dn_{п}/dt$ при учете различия между потенциалом без тока (смешанный потенциал) и равновесным значением ϵ_0 приближенно справедливо уравнение (2. 528). Плотность тока обмена i_0 на железе оказалась равной примерно $10^{-8} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

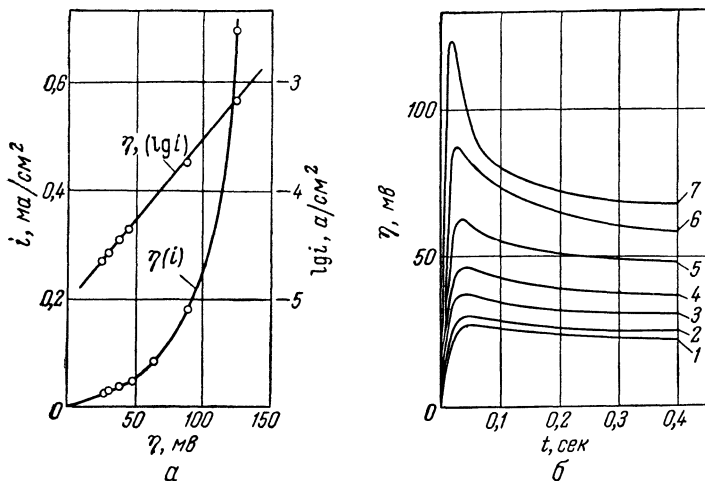


Рис. 290. Зависимость анодного перенапряжения на Zn (монокристалл, поверхность электрода $\sim 0,3 \text{ см}^2$) в 0,5 н. растворе ZnSO_4 (+0,005 н. H_2SO_4) при 30°C от плотности тока (а) и времени (б) (по Ройтеру, Полуяну и Юза⁵¹¹):

1 — $I = 21,3 \text{ мкА}$, 2 — 25,6; 3 — 34,1; 4 — 43,1; 5 — 77,7; 6 — 180; 7 — 695.
 Уравнение (2. 41) для чистого $\eta_{п}$ ($\lg i$) выполняется при $\alpha = 0,46$, $z = 2$; $i_0 = 20 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ($b = 0,064$).

На рис. 290а представлен ход кривых плотность тока — перенапряжение для процесса анодного растворения цинка, по Ройтеру, Полуяну и Юза⁵¹¹. Значения перенапряжения на этих кривых являются начальными для каждой плотности тока и определяются положением максимумов на кривых потенциал — время, измеренных методом гальваностатического замыкания цепи (рис. 290б) *. Зависимость плотности тока от перенапряжения описывается тафельевой прямой по уравнению (2. 41) для чистого перенапряжения перехода при значениях коэффициента перехода $\alpha = 0,46$, валентности перехода $z = 2$ и плотности тока обмена $i_0 \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Измеренные Мюллером

* Начальный подъем кривой вызван зарядом двойного слоя. Изменение поверхностных свойств металла в течение этого короткого времени Ройтером, Полуяном и Юза⁵¹¹ не учитывалось.

и Бархманом⁵¹² кривые плотность тока — перенапряжение для Zn и Cd показали чистое перенапряжение перехода, хотя точные расчеты этих процессов пока не проведены. Катодные измерения Эрдея-Груза и Франкла⁵¹³ на меди также привели к перенапряжению перехода.

б) Электрод Cd/Cd²⁺

Надежное подтверждение правильности уравнения (2.41) для зависимости перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ на электроде металл/ионы металла от плотности тока первоначально было получено Лоренцом⁵¹⁴⁻⁵¹⁶ (для Cd). Для этого Лоренц применял гальваностатический метод замыкания цепи с осциллографической записью

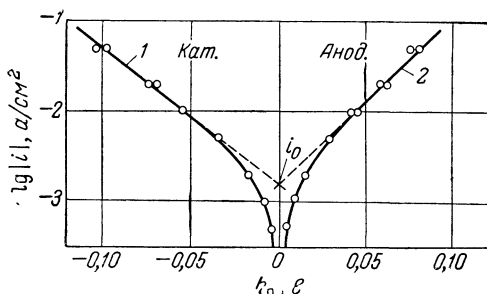


Рис. 291. Зависимость перенапряжения перехода для электрода Cd/Cd²⁺ в растворе 0,01 н. Cd²⁺ + 0,8 н. K₂SO₄ при 20° С от плотности тока, определенная гальваностатическим методом замыкания цепи (по Лоренцу⁵¹⁴):

Прямые пунктирные линии — теоретически рассчитанная зависимость [по ур. (2.41)] для чистого перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ при $\alpha = 0,55$, $z = 2$ и $i_0 = 1,5 \text{ ма} \cdot \text{см}^2$;

1 — $1 - \alpha = 0,45$; 2 — $\alpha = 0,55$, $z = 2$.

ная и теоретически рассчитанная [по ур. (2.41)] зависимости перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$ от плотности тока. Экстраполяция анодной и катодной прямых Тафеля к $\eta_{\text{п}} = 0$ приводит к одному и тому же значению плотности тока обмена i_0 .

Зависимость i_0 от концентрации ионов Cd²⁺, приведенная на рис. 292 в соответствии с данными Лоренца⁵¹⁴, дает возможность определить значения порядка электрохимической реакции.

По уравнению (3.54) при вытекающих из суммарной электродной реакции $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e^-$ значениях $\nu_{\text{Cd}^{2+}} = +1$, $\nu_{\text{Cd}} =$

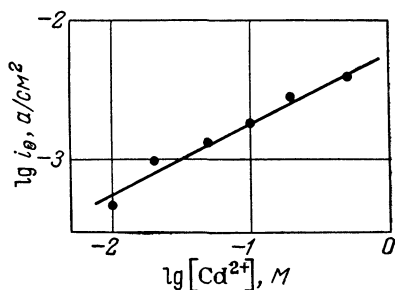


Рис. 292. Определенная гальваностатическим методом замыкания цепи зависимость плотности тока обмена электрода Cd/Cd²⁺ при 20° С от концентрации Cd²⁺ в 1,5 н. K₂SO₄; $\frac{d \lg i_0}{d \lg c} = 0,50$ (по Лоренцу⁵¹⁴).

кривой потенциал — время. На рис. 291 сравниваются экспериментально полученная

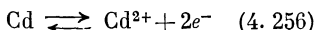
= -1 и $n = 2$ и валентности перехода $z = 2$ (переход двухвалентных ионов кадмия) из данных рис. 292 следует:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [Cd^{2+}]} = z_0, Cd^{2+} - (1 - \alpha) \cdot (+1) \cdot \frac{2}{2} = 0,50 \quad (4. 254)$$

При $\alpha = 0,55$ из результатов, приведенных на рис. 291, вытекает:

$$z_0, Cd^{2+} = 0,95 \approx +1 \quad (4. 255)$$

Зная порядок реакции, можно записать реакцию перехода



которая в рассматриваемом случае, так же как и для амальгамы кадмия, совпадает с суммарной электродной реакцией.

В соответствии с уравнением (2. 411в) $\eta = - [RT/(1 - \alpha)zF] \times \ln(|i/i_0|) + [z_0, Cd^{2+} \cdot RT/(1 - \alpha) \times zF] \cdot \ln(1 - \sqrt{t/\tau})$, значение катодного перенапряжения, измеренного методом гальваностатического замыкания цепи (как это делал Лоренц⁵¹⁴), медленно повышается вследствие обеднения поверхности электрода ионами Cd^{2+} . Рис. 293 показывает выполнение соотношения (2. 534б) для общего перенапряжения $\eta = \eta_{\text{п}} + \eta_{\text{д}}$ при $(1 - \alpha) \times z/z_0, Cd^{2+} = 1,00$.

Отсюда при значениях валентности перехода $z = 2$ и порядка реакции $z_0, Cd^{2+} = 1$ коэффициент перехода равен $\alpha = 0,50$, что согласуется с другими данными.

в) Электрод Ag/Ag^+

По Геришеру и Тишеру^{517, 518} и Мэлю и Бокрису⁵¹⁹, перенапряжение на твердом серебряном электроде состоит в основном из перенапряжений кристаллизации и диффузии, что следует из очень большой величины плотности тока обмена этой системы. Однако с помощью метода гальваностатического замыкания цепи эти авторы смогли заметить небольшую долю перенапряжения перехода. Геришер и Тишер⁵¹⁷, применив метод двойных

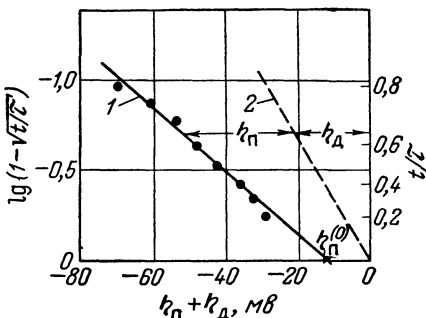


Рис. 293. Зависимость перенапряжения (разделение на $\eta_{\text{п}}$ и $\eta_{\text{д}}$) после гальваностатического замыкания цепи при плотности катодного тока $i = -5 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ для электрода $Cd/0,05 \text{ M } CdSO_4 + 1,5 \text{ н. } K_2SO_4$ при 20°C от времени (переходное время $\tau \approx 10 \text{ сек}$ (по Лоренцу⁵¹⁴):

$$1 - \frac{(1 - \alpha)z}{z_0, Cd^{2+}} = 1,0; \quad 2 - \eta_{\text{д}}(t), \text{ рассчитанное по уравнению (2. 187).}$$

импульсов, нашли для 1 н. раствора HClO_4 плотности токов обмена:

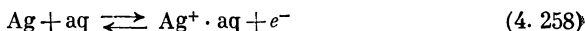
$$i_0 = 0,15 \pm 0,02 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \text{ при } [\text{Ag}^+] = 0,001 \text{ М}$$

$$i_0 = 4,5 \pm 0,5 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \text{ при } [\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ М}$$

Из этих данных при $\nu_{\text{Ag}^+} = +1$, $n = 1$ и $z = 1$ находят выражение для определения порядка электрохимической реакции

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Ag}^+]} = z_{0, \text{Ag}^+} - (1 - \alpha) \cdot (+1) \cdot \frac{1}{1} = 0,74 \quad (4. 257)$$

При значении коэффициента перехода $\alpha = 0,74$ * $z_{0, \text{Ag}^+} = +1$, так что в качестве реакции перехода нужно принять



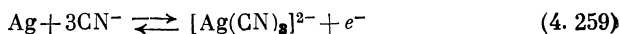
т. е. суммарную электродную реакцию. Мэль и Бокрис⁵¹⁹ на основе анализа поляризационной кривой получили значение коэффициента перехода $\alpha = 0,55$ и существенно меньшую плотность тока обмена **.

Прайс и Вермилья⁵²⁰ с помощью методов гальваностатического замыкания и размыкания цепи нашли для серебра в растворах AgNO_3 плотности токов обмена i_0 порядка от 1 до $7 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

§ 163. Перенапряжение перехода и кинетика реакций на твердых электродах в растворах, содержащих комплексные ионы металла электрода

а) Электрод $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$

Механизмы процессов на твердых электродах в растворах, содержащих комплексные ионы, были исследованы Фильштихом и Геришером⁵⁰¹. Суммарная электродная реакция серебряного электрода в растворах цианида, как это следует из концентрационной зависимости равновесного потенциала, имеет вид



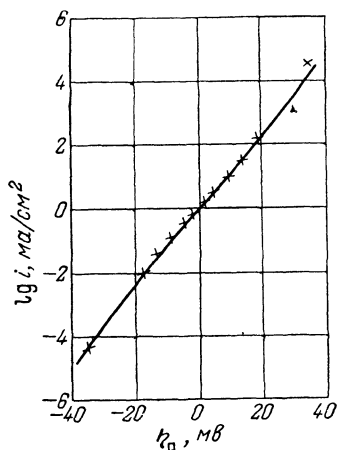
В электролите преобладает комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$.

Применив метод потенциостатического замыкания цепи и экстраполируя прямую зависимости i от \sqrt{t} к значению $t \rightarrow 0$ [по ур. (2. 431)], Фильштих и Геришер⁵⁰¹ определили начальное значение

* С учетом установленной позднее зависимости поверхностной равновесной концентрации ад-атомов (см. § 164) от концентрации ионов Ag^+ в электролите Геришер⁵¹⁸ получил исправленное значение $\alpha = 0,68$.

** Мэль и Бокрис⁵¹⁹ получили значение i_0 при предположении о кинетике процесса кристаллизации, экспериментально еще не подтвержденной.

ние плотности тока перехода $i(0)$ в зависимости от потенциостатически * задаваемых значений потенциала ε . При этом описываемая уравнением (2. 41) теоретическая зависимость



$$i(0) = i_0 \left[e^{azF\eta/RT} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \right]$$

при значениях валентности перехода $z = 1$ и $\alpha = 0,5$ (для

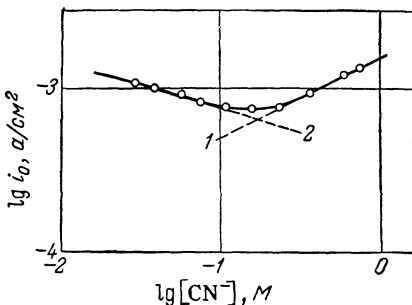


Рис. 294. Определенная методом потенциостатического замыкания цепи (с экстраполяцией к $\sqrt{t} \rightarrow 0$) зависимость перенапряжения перехода на электроде $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ при 24°C от начальной плотности тока (по Фильштиху и Герिशеру ⁵⁰¹):

Точки — экспериментальные данные при $[\text{CN}^-] = 1 \text{ M}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\varepsilon_0, h = 0,561 \text{ в}$; кривая — рассчитана для $\alpha = 0,5$, $z = 1$, $i_0 = 2,8 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$.

Рис. 295. Зависимость плотности тока обмена электрода $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ при постоянной концентрации $[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и постоянной ионной концентрации раствора $\text{KCN} + \text{KCl}$ при 24°C от концентрации цианида (по Фильштиху и Герिशеру ⁵⁰¹):

1 — $\alpha = 0,50$, $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = \pm 0,49$,
2 — $\alpha = 0,44$, $\partial \lg i_0 / \partial \lg c = -0,29$.

$[\text{CN}^-] > 0,2 \text{ M}$) или $\alpha = 0,44$ (для $[\text{CN}^-] < 0,1 \text{ M}$) получила хорошее подтверждение. Рис. 294 передает эту зависимость для $\alpha = 0,5$.

Из зависимости плотности тока обмена i_0 от избыточной концентрации цианида, приведенной на рис. 295, следуют различные механизмы для разных концентраций ионов CN^- . Для $[\text{CN}^-] < 0,1 \text{ M}$ при вытекающих из суммарной электродной реакции [см. ур. (4. 259)] значениях $\nu_{\text{CN}^-} = -3$, $n = 1$ и валентности перехода $z = 1$ из экспериментально найденной концентрационной зависимости и уравнения (3. 54) следует:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{CN}^-]} = z_{\text{в, CN}^-} + \alpha \cdot (-3) \cdot \frac{1}{1} = -0,29 \quad (4. 260a)$$

* Время обработки применявшегося потенциостата 10^{-4} сек .

Из уравнения (4. 260а) при экспериментально найденном из $\eta_{\text{п}}(i)$ значения $\alpha = 0,44$ следует порядок анодной электрохимической реакции

$$z_{\text{в, CN}^-} = +1,03 \approx +1 \quad (4. 261\text{а})$$

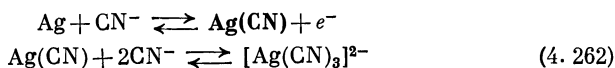
Для $[\text{CN}^-] > 0,2 \text{ M}$ экспериментально найдено

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{CN}^-]} = z_{\text{в, CN}^-} + \alpha \cdot (-3) \cdot \frac{1}{1} = +0,49 \quad (4. 260\text{б})$$

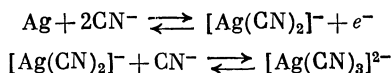
и при $\alpha = 0,50$ (рис. 294)

$$z_{\text{в, CN}^-} = +1,99 \approx +2 \quad (4. 261\text{б})$$

На основании этих двух значений для порядка реакции можно сделать следующее заключение о механизмах процессов: при $[\text{CN}^-] < 0,1 \text{ M}$



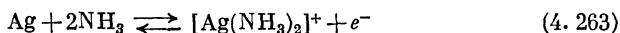
при $[\text{CN}^-] > 0,2 \text{ M}$



Таким образом, на электроде протекают две конкурирующие реакции перехода подобно тому, как это происходит на электроде амальгама Cd/цианид Cd (§ 161).

б) Электрод $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Электрод $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ интересен тем, что в противоположность всем другим рассмотренным электродам с комплексными ионами он характеризуется реакцией перехода, которая совпадает с суммарной анодной реакцией



В соответствии с исследованиями Фильштиха и Гершера⁵⁰¹ методом потенциостатического замыкания цепи с экстраполяцией результатов к значению $\sqrt{t} \rightarrow 0$, здесь также приближенно* выполняется уравнение (2. 41) для чистого перенапряжения перехода с коэффициентом перехода $\alpha = 0,5$.

Для определения кинетики реакции Фильштих и Гершер⁵⁰¹ исследовали зависимость анодной составляющей i_+ плот-

* Отклонения здесь выше, чем для серебряного электрода в растворе цианида.

ности внешнего тока от концентрации NH_3 при постоянном потенциале *. На рис. 296 представлены экспериментальные данные, которые, в соответствии с уравнением (3. 49а), позволяют определить порядок электрохимической реакции

$$\frac{\partial \lg i_+}{\partial \lg [\text{NH}_3]} = z_{\text{в}, \text{NH}_3} = 2,0 \quad (4. 264)$$

Таким образом, реакция перехода идентична суммарной электродной реакции, описываемой уравнением (4. 263). В этом случае разряжается и образуется непосредственно комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, преобладающий в растворе. Этот и приведенные выше примеры наглядно показывают, что кинетика процесса должна быть определена в каждом отдельном случае. Едва ли можно делать заключения по аналогии.

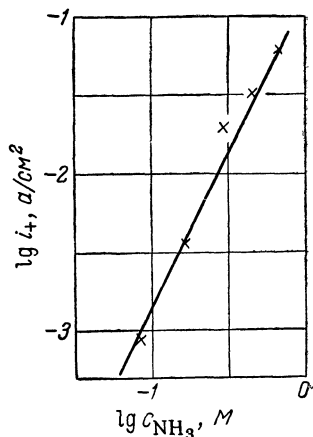


Рис. 296. Зависимость начальной анодной составляющей плотности тока на электроде $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ при постоянном потенциале $e_h = +0,414 \text{ в}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,01 \text{ M}$ при 24°C от концентрации NH_3 ; $z_{\text{в}, \text{NH}_3} = 2,0$ (по Фольштиху и Гершперу ⁵⁰¹).

§ 164. Экспериментальные данные о перенапряжении кристаллизации

а) Перенапряжение кристаллизации при замедленном образовании зародышей

Впервые появление перенапряжения кристаллизации было исследовано Брандесом ⁴⁸⁸ на цинке в растворе ZnSO_4 методом осциллографической записи кривых потенциал — время при периодическом наложении импульсов анодного и катодного токов.

Эрдей-Груз и Фольмер ⁵²¹ пытались подтвердить установленные ими законы торможения стадии образования зародышей и непосредственного осаждения металла на местах роста. Проведенные ими исследования на различных металлах методом постоянного тока оказались безуспешными. Торможение стадии образования зародышей отчетливо проявляется при осаждении металлов

* $i_+ = i / \left(1 - e^{-\frac{F\eta_n}{RT}} \right)$.

на электродах из посторонних металлов. Для этого случая Эрдей-Груз и Фольмер⁵²², а также Есин, Антропов и Левин⁵²⁶ и Ройтер, Полуян и Юза^{511, 524} * при снятии катодных поляризационных кривых в направлении повышения плотности тока (рис. 297) обнаружили так называемую сверхполяризацию⁵²⁶. Для образования первых трехмерных зародышей на подложке из постороннего металла необходимо высокое перенапряжение.

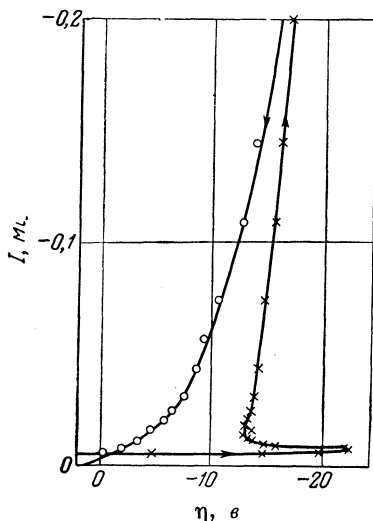


Рис. 297. Явление «сверхполяризации» при катодном выделении Вi на Pt (по Эрдей-Грузу и Фольмеру⁵²²).

После образования таких зародышей для дальнейшего их роста требуется уже значительно меньшее перенапряжение. Эти результаты представлены на рис. 297. Эрдей-Груз и Вик⁵²⁷ исследовали катодное выделение ртути на несмачиваемых металлических электродах и также нашли очень высокие начальные перенапряжения ($\eta \approx -0,2 \div 0,3 \text{ в}$), которые свидетельствуют о большой работе образования зародышей**.

Интересные наблюдения сделал Вермилья⁵²⁸ при исследовании катодного выделения меди на поверхности медных усов (игольчатых кристаллов). На очень маленьких усках диаметром 3 мк выделение металла с образованием новых зародышей удалось наблюдать только при катодном перенапряжении больше $\eta = -100 \text{ мв}$. На усках большего размера и на медной проволоке диамет-

ром от 45 до 75 мк, напротив, оказался возможным рост усков при перенапряжении от -10 до -15 мв . Это явление можно объяснить тем, что маленькие усы при ничтожном увеличении их размеров все еще являются совершенными кристаллами, на которых не возможен никакой спиральный рост, так как не существует дефектных мест. При анодной обработке такие совершенные кристаллы растворяются только в особых местах (питтингах), которые при последующем катодном осаждении снова зарастают, причем на остальной поверхности выделение металла не происходит. При дальнейшем выделении металла эта реакция про-

* См. также⁵²⁵.

** Для металлов, которые не образуют амальгам, Эрдей-Груз и Вик⁵²⁷ рассчитали максимальное значение перенапряжения $\eta = -0,34 \text{ в}$.

текает с меньшим перенапряжением также только в местах, поврежденных при предшествующей анодной обработке.

Каишев и сотрудники^{529, 530}, применив импульсный метод, смогли подтвердить справедливость выведенного Эрдей-Грузом и Фольмером⁵²¹ уравнения $N_k = a \cdot e^{-b/\eta^2}$ (где N_k — число образовавшихся зародышей, a и b — постоянные, η — перенапряжение) для образования трехмерных зародышей при катодном выделении Ag, Pb и Hg на платине. При этом задавались прямоугольные импульсы катодного перенапряжения продолжительностью τ , вслед за которыми накладывалось меньшее катодное перенапряжение. Под действием импульса высокого перенапряжения образовывались зародыши, которые при последующем более низком перенапряжении продолжали расти (т. е. развиваться) без образования новых зародышей.

Логарифм числа N_k образовавшихся зародышей был обратно пропорционален квадрату перенапряжения, как это видно на рис. 298, где, кроме того, показано, что скорость образования зародышей зависит от кристаллографической ориентации. Постоянная b , выражающая наклон прямой, теоретически может быть охарактеризована величинами поверхностных энергий, хотя количественное соотношение между этими величинами еще не получено.

Проведенные Шоттки * гальваностатические исследования катодного образования зародышей серебра на поверхности тантала и других металлов согласуются с теорией Вагнера.

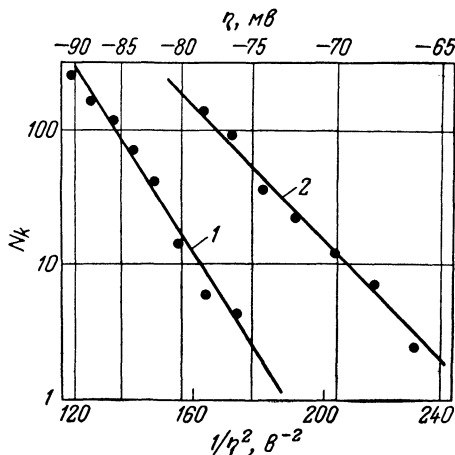


Рис. 298. Зависимость образования и последующего «развития» зародышей при катодном выделении Hg по реакции $\text{Hg}^+ + e^- \rightarrow \text{Hg}$ на поверхности Pt (кристалл) из раствора 2,7 н. $\text{HgNO}_3 + 0,3$ н. HNO_3 при 30°C от перенапряжения; продолжительность импульса 0,070 сек (по Каишеву и Мутафчиеву⁵³⁰):

1 — (001) Pt; 2 — (111) Pt.

* Неопубликованные данные.

б) Перенапряжение кристаллизации без замедленного образования зародышей

Геришер ⁵³¹ очень подробно исследовал перенапряжение кристаллизации на серебре в 1 M растворе $\text{AgClO}_4 + \text{HClO}_4$ при низких значениях перенапряжения, применяя метод гальваностатического замыкания цепи. Из более ранних измерений Геришера и Тишера * и из последующих контрольных измерений ** следует, что доля перенапряжения

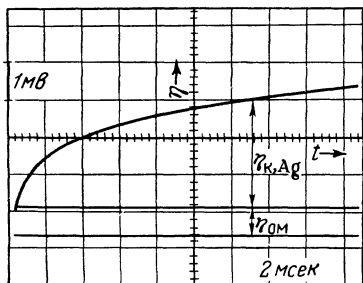


Рис. 299. Кривая потенциал — время, измеренная после гальваностатического замыкания цепи на Ag в растворе 0,1 M $\text{AgClO}_4 + 0,9 \text{ M HClO}_4$ при 25°C и плотности анодного тока $i = +0,66 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ ($\eta_{\text{д}} < 0,1 \text{ мв}$) (по Геришеру ⁵³¹).

поляризационную емкость $C_{\text{к}}$, которую в данном случае можно рассматривать как адсорбционную емкость $C_{\text{ад}}$ ад-атомов. Величину $C_{\text{ад}}$ экспериментально определяют из соотношения

$$C_{\text{ад}} = \frac{i}{\left(\frac{d\eta_{\text{к}}}{dt}\right)_{t=0}} \quad (4. 265)$$

и, по Геришеру ⁵³¹, она не зависит от плотности тока. Величина $C_{\text{ад}}$ равна $400-800 \text{ мкф} \cdot \text{см}^2$ и при учете коэффициента шероховатости поверхности металла примерно на порядок выше, чем емкость двойного слоя $C_{\text{дв}}$.

Изменение концентрации $c_{\text{М}} = c_{\text{ад}}$ ад-атомов на поверхности металла приводит к перенапряжению кристаллизации $\eta_{\text{к}}$. По-

* Сравни также: Мэль и Бокрис ⁵¹⁹.

** Прерывание гальваностатического измерения с непосредственным переходом к потенциостатическим условиям. Метод Геришера и Тишера ⁵¹⁷.

только перенапряжение кристаллизации $\eta_{\text{к}}$.
Пример гальваностатической кривой потенциал — время дан на рис. 299. Здесь отчетливо проявляется омическое падение потенциалов. Из начального наклона $\left(\frac{d\eta_{\text{к}}}{dt}\right)_{t=0}$ можно установить

одновременно оценка по уравнению (2. 187) доли перенапряжения диффузии ионов Ag^+ $\eta_{\text{д}} = (RT/F) \cdot \ln(1 \pm \sqrt{t/\tau})$ (где τ — переходное время) показывает, что $\eta_{\text{д}}$ настолько мало, что им можно пренебречь. Отсюда Геришер сделал вывод, что при его экспериментальных условиях проявляется только перенапряжение кристаллизации $\eta_{\text{к}}$.

скольку для такого изменения концентрации необходимо количество электричества, соответствующее низкому перенапряжению η_K , это количество электричества ($i\Delta t$) может быть вычислено (см. § 76), и емкость $C_{ад}$ можно выразить следующим образом:

$$C_{ад} = \frac{i}{\left(\frac{d\eta_K}{dt}\right)_{t=0}} = \frac{z^2 F^2}{RT} \cdot \bar{c}_{ад} \quad (4.266)$$

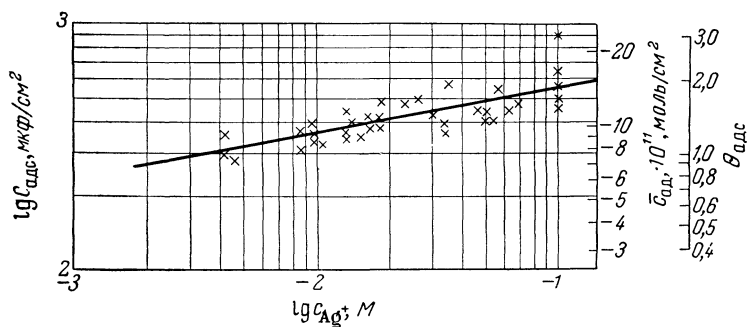


Рис. 300. Зависимость адсорбционной емкости ($C_{ад}$), равновесной концентрации ад-атомов ($\bar{c}_{ад}$) и степени покрытия $\theta_{ад}$ ад-атомами на Ag в растворе $AgClO_4 + HClO_4$ (общая концентрация 1 M) при 25° C от концентрации ионов Ag^+ в электролите, определенная методом гальваностатического замыкания цепи (по Герিশеру⁵³¹).

Это уравнение будет соответствовать уравнению (2.3176), если использовать *емкостные составляющие импеданса кристаллизации* (импеданса реакции) в области высоких частот.

Замечательной является определенная Герিশером⁵³¹ зависимость адсорбционной емкости $C_{ад}$ и пропорциональной этой величине равновесной концентрации ад-атомов $\bar{c}_{ад}$ от концентрации ионов Ag^+ в электролите, показанная на рис. 300, которую можно выразить соотношением

$$\lg \bar{c}_{ад} = A + \gamma \cdot \lg [Ag^+] = A' + \gamma \cdot \frac{F}{RT} \cdot \epsilon_0 \quad (4.267)$$

где $\gamma = 0,19 \pm 0,07$

Порядок величины равновесной концентрации $\bar{c}_{ад}$ установил Лоренц⁵³² из частотной зависимости импеданса кристаллизации Z_K на Ag в растворе $[Ag(NH_3)_2]^+$. Если принять коэффициент шероховатости поверхности $\sigma = 3$, то из $\bar{c}_{ад}$ следует, что степень равновесного покрытия $\theta_{ад}$ серебряного электрода ад-атомами составляет примерно 1% (см. рис. 300).

Из соотношения (4. 267) можно сделать вывод, что химический потенциал ад-атомов $\mu_{ад}$ зависит от потенциала электрода по уравнению

$$\mu_{ад} = \mu_{ад}^0 + \gamma F \epsilon \quad (4. 268)$$

(экспериментальное значение $\gamma = 0,19$).

Таким образом, энергия ад-атомов не является независимой от потенциала электрода, как это можно было бы предполагать на основе упрощенной теории. Это обстоятельство могло бы сказываться на скорости выхода из решетки и встраивания ад-атомов в решетку в местах роста. Объяснение этого явления возможно при учете того обстоятельства, что ад-атомы вне целой грани решетки уже частично (γ) внедряются в двойной слой.

По Геришеру, между $\lg c_{ад}$ и обратной абсолютной температурой $1/T$ существует линейная зависимость с *энтальпией образования ад-атомов* $10,5 \pm 1$ ккал/моль. Та же зависимость характерна и для адсорбционной емкости $C_{ад}$ и, следовательно, для $\bar{c}_{ад}$ и $\theta_{ад}$.

Из зависимости концентрации ад-атомов от потенциала (ур. 4. 267), по Геришеру⁵³¹ (при использовании обычной зависимости плотности тока обмена i_0 от потенциала), можно получить только *кажущийся* коэффициент перехода α^*

$$\alpha^* = \alpha (1 - \gamma) + \gamma \quad (4. 269)$$

Для определения истинного коэффициента α в величину α^* необходимо внести поправку с учетом γ .

С помощью представленной на рис. 299 временной зависимости $d\eta_K/dt$ можно также определить плотность тока кристаллизационного обмена i_K , которая выражает скорость обмена ν_0 между ад-атомами и атомами в местах роста, выраженную в электрических единицах ($a \cdot c \cdot m^{-2}$). Скорость ν построения ($\nu < 0$) или распада ($\nu > 0$) решетки может быть рассчитана из экспериментальных данных (см. § 76) при одновременном использовании уравнения (4. 266)

$$\nu = + \frac{i}{zF} \left[1 - e^{-\frac{zF}{RT} \eta_K} \cdot \frac{\left(\frac{d\eta_K}{dt} \right)_t}{\left(\frac{d\eta_K}{dt} \right)_{t=0}} \right] \quad (4. 270)$$

Измерения на Ag при $z = 1$ и для $|\eta_K| \leq 5$ мв приводят, по Геришеру⁵³¹, к пропорциональности между ν и η_K и, следовательно, также между ν и $\Delta c_{ад}$.

* Для электрода $Ag/AgClO_4$ $\alpha^* = 0,74 \pm 0,02$, так что при $\gamma = 0,19 \pm \pm 0,07$ истинный коэффициент перехода $\alpha = 0,68 \pm 0,006$.

Эту линейную зависимость можно объяснить соотношением

$$v = k_+ \cdot c_{\text{рост}} - k_- \cdot c_{\text{рост}} \cdot c_{\text{ад}} \quad (4. 271)$$

которое предполагает, что скорость стадии построения решетки пропорциональна концентрации $c_{\text{рост}}$ мест роста и $c_{\text{ад}}$ ад-атомов, а скорость более или менее заметной обратной реакции (стадии распада решетки) пропорциональна $c_{\text{рост}}$.

С учетом равновесных значений этих величин

$$v_0 = k_- \cdot \bar{c}_{\text{рост}} \cdot \bar{c}_{\text{ад}} = k_+ \cdot \bar{c}_{\text{рост}} \quad (4. 272)$$

уравнение (4. 271) переходит в выражение

$$v = v_0 \cdot \frac{c_{\text{рост}}}{\bar{c}_{\text{рост}}} \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{ад}}}{\bar{c}_{\text{ад}}}\right) = - \frac{v_0}{\bar{c}_{\text{ад}}} \cdot \frac{c_{\text{рост}}}{\bar{c}_{\text{рост}}} \cdot \Delta c_{\text{ад}} \quad (4. 273)$$

Под действием импульса тока, при котором перестраивается только доля монослоя, концентрация мест роста $c_{\text{рост}}$ изменяется лишь незначительно, так что для этого случая в уравнение (4. 273) можно подставить $c_{\text{рост}} = \bar{c}_{\text{рост}} \approx 1$.

Для низких перенапряжений справедливо выражение (см. § 76)

$$\left(\frac{d\eta_{\text{к}}}{dc_{\text{ад}}}\right)_{\eta=0} = - \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{\bar{c}_{\text{ад}}} \quad (4. 274)$$

Если принять $dv/dc_{\text{ад}} = -v_0/\bar{c}_{\text{ад}}$ [что следует из ур. (4. 273) при $c_{\text{рост}} = \bar{c}_{\text{рост}}$] и учесть, что скорость кристаллизации v пропорциональна плотности тока обмена кристаллизации $i_{\text{к}}$ [что вытекает из экспериментальной зависимости (4. 270)], то на основании уравнения (4. 274) можно вывести выражение для $i_{\text{к}}$

$$i_{\text{к}} = zF \cdot v_0 = RT \left(\frac{dv}{d\eta_{\text{к}}}\right)_{\eta_{\text{к}}=0} \quad (4. 275)$$

Геришеру удалось таким путем определить плотность тока обмена кристаллизации на Ag в растворе $\text{AgClO}_4 + \text{HClO}_4$. Численные значения этой величины и ее зависимость от температуры показаны на рис. 301 *. Величины того же порядка для скорости построения и распада решетки серебра были получены Геришером и Тишером⁵³³ при исследовании обмена с помощью меченых ионов Ag^+ .

Энергия активации для распада решетки (переход из мест роста в положение ад-атомов) $E_{\text{а}} = 13,5 \pm 1,5$ ккал/моль, найденная из наклона прямой L на рис. 301, согласуется с энтальпией

* Полученные В. Мэлем и Дж. О. М. Бокрисом⁵¹⁹ значения отклоняются от указанных на рис. 301. См. дискуссию Геришера⁵³¹.

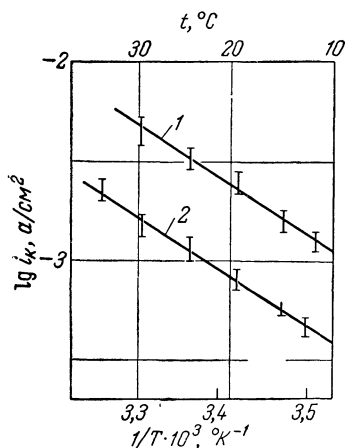


Рис. 301. Зависимость плотности тока обмена кристаллизации на Ag в растворе $\text{AgClO}_4 + \text{HClO}_4$ от температуры, найденная методом измерений при гальваностатическом замыкании цепи (по Гершперу⁵³¹):

$$1 - E_0 = 13,5 \pm 1,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$2 - \Delta H = 10,5 \pm 1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

образования ад-атомов (переход из мест роста в положение ад-атомов и обратно) $\Delta H = 10,5 \pm 1 \text{ ккал/моль}$. Наблюдаемое различие, равное примерно 3 ккал/моль , нужно рассматривать как энергию активации построения решетки (переход из положения ад-атомов в места роста)*.

На процессы, наблюдающиеся при построении и распаде решетки, очень сильное влияние оказывают природа и концентрация $c_{\text{рост}}$ мест роста [см. ур. (4. 273)]. Поэтому эти процессы плохо воспроизводимы, и определение соответствующих численных значений при повышенных перенапряжениях крайне затруднено. Концентрация ад-атомов $c_{\text{ад}}$, напротив, должна в широких пределах быть независимой от $c_{\text{рост}}$ и зависеть только от природы мест роста (ΔH). В соответствии с этим Гершпер⁵³¹ установил лучшую воспроизводимость значений $c_{\text{ад}}$ по сравнению с v_0 или соответственно i_k **.

§ 165. Электролитический рост усов (кристаллических нитей)

При определенных условиях под действием катодного тока металл выделяется на металлической подложке не плотным слоем, а в виде тонких длинных кристаллических нитей, так называемых усов. Эти усы растут только на торце (на «лобовой грани остря»), в то время как на боковых поверхностях нет роста. Исследование роста усов имеет важное теоретическое значение, так как при этом может быть точно определена величина растущей поверхности и особенно хорошо изучены вопросы, связанные с образованием зародышей и действием на электрокристаллизацию электродных ядов и ингибиторов.

* Возможно, что величина 3 ккал/моль выражает энергию активации для поверхностной диффузии.

** Шероховатость поверхности также могла бы оказывать существенное влияние на величину $c_{\text{ад}}$, выраженную в молях на единицу геометрической поверхности.

Образование усов серебра из раствора AgNO_3 исследовали Самарцев⁵³⁴, Ваграмян^{525, 535} и Горбунова с сотрудниками⁵³⁶⁻⁵³⁸, применявшие добавки органических веществ, а также Граф и Моргенштерн⁵³⁹, использовавшие состарившиеся растворы AgNO_3 . Мюлен и Линдстрон⁵⁴⁰, а также Оверстон, Паркер и Робинсон⁵⁴¹ изучали образование усов серебра из различных растворов солей серебра, содержащих медь, с добавками органических веществ. Вермилья и сотрудники^{520, 528, 542, 543} также занимались исследованием роста усов и развили теорию, объясняющую многочисленные опытные факты⁵⁴⁴.

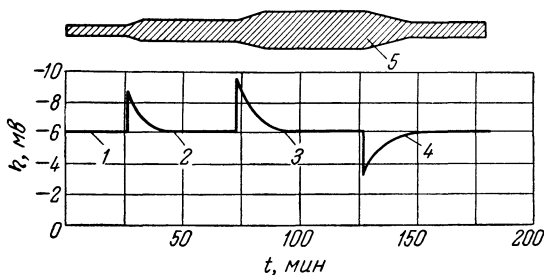


Рис. 302. Зависимость диаметра усов серебра, выделяющихся из раствора AgNO_3 , от времени при различной силе тока (по Ваграмян⁵²⁵):

1 — $I = 0,665 \text{ мка}$; 2 — 4; 3 — 36; 4 — 6,1; 5 — форма усов.

Самарцев⁵³⁴ нашел, что поперечное сечение растущих усов серебра возрастает с увеличением применяемой силы тока. Ваграмян^{525, 535} установил, что поперечное сечение q устанавливается таким, что плотность тока $i = I/q$ остается примерно постоянной.

На рис. 302 показано изменение диаметра кристаллической нити в зависимости от силы тока.

Критическая плотность тока $i_{кр}$, выражающая скорость роста поверхности усов на торце, была подробно исследована Горбуновой и сотрудниками⁵³⁶⁻⁵³⁸. Авторы установили, что $i_{кр}$ сильно возрастает с ростом концентрации c_i органических добавок, таких как масляная кислота и желатина, что качественно также наблюдал уже Ваграмян^{525, 535}. При достаточно высокой концентрации AgNO_3 $i_{кр}$ не зависит от c_{Ag^+} . Зависимость $i_{кр}$ от радиуса r поверхности торца показана на рис. 303 (по данным Вермилья⁵⁴³). В соответствии с этой зависимостью $i_{кр}$ пропорциональна $r^{-1/3}$.

Интересно отметить, что, по данным Вермилья^{542, 543}, прерывание тока всего на несколько секунд приводит к полному прекращению роста кристалла с торцевой поверхности. Дальнейший

рост после прерывания тока возможен только в результате образования нового уса или боковой нити после повышения перенапряжения, т. е. в результате образования нового зародыша.

Для объяснения всех этих явлений Прайсом, Вермилья и Веббом⁵⁴³ предложена теория, в основе которой лежит представление о внедрении адсорбированных больших органических молекул в осажденный металл. Для того чтобы грань кристалла продол-

жала расти при данном η необходимо, чтобы стационарная поверхностная концентрация адсорбированного на ней органического вещества поддерживалась достаточно низкой. Такое условие выполняется в том случае, когда органические молекулы внедряются (зарастают) быстрее, чем адсорбируются, что возможно лишь при плотностях тока выше некоторого критического значения ($i \geq i_{кр}$).

При предположении, что адсорбция происходит очень быстро, скорость адсорбции определяется диффузией больших органических молекул к поверхности кристалла. Если вновь образующиеся поверхности малы, то в соответствии с § 59 можно принять, что диффузия адсорбируемых молекул подчиняется шаровой сим-

метрии. Максимальное количество вещества (в молях), которое в расчете на единицу времени и на единицу поверхности достигает поверхности кристалла и адсорбируется на ней, равно в соответствии с уравнением (2.151)

$$\frac{dn_i}{dt} = D_i \cdot c_i / r \quad (4.276)$$

где D_i — константа диффузии; c_i — концентрация адсорбируемого вещества в электролите. Уравнение (4.276) справедливо при условии, что радиус r поверхности мал по сравнению с толщиной диффузионного слоя $\delta \gg r$.

При плотности катодного тока i за 1 сек на 1 см² поверхности кристалла при условии, что поверхностная концентрация адсорбированных молекул составляет $c_{i, адс}$ (моль·см⁻²), внедряется

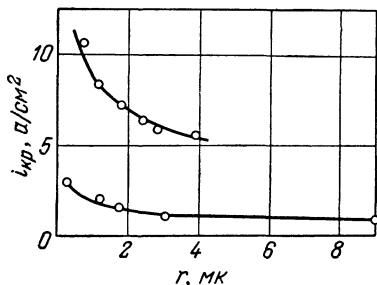


Рис. 303. Зависимость критической минимальной плотности тока, необходимой для роста лобовых граней усов серебра в растворе AgNO_3 с двумя различными добавками олеиновых кислот от радиуса поверхности слота (по данным Горбуновой, Жукова и Данкова^{537, 538}, обобщенным Прайсом, Вермилья и Веббом⁵⁴³).

$\frac{dn_i}{dt}$ молей таких молекул

$$\frac{dn_i}{dt} = (i/zF) \cdot (c_{i, \text{адс}}/c_0 h) \quad (4.277)$$

где z — валентность металла; c_0 — поверхностная концентрация атомов металла в местах роста решетки (моль·см⁻²); h — число атомных слоев, приходящихся на одну внедрившуюся молекулу.

Поверхностная концентрация $c_{i, \text{адс}}$ должна быть максимальной концентрацией, при которой еще возможен дальнейший рост граней кристалла. Это значение связано с наложенным перенапряжением кристаллизации η_K и работой * образования поверхностных зародышей соотношением⁵⁴³

$$N_i \cdot c_{i, \text{адс}} = \eta_K^2 / 4A^2 = i^2 \cdot R_K^2 / 4A^2 \quad (4.278)$$

где R_K — экспериментальное значение сопротивления кристаллизации.

Приравниванием уравнений (4.276) и (4.277) и подстановкой полученного при этом выражения для $c_{i, \text{адс}}$ в уравнение (4.278) можно получить следующее выражение для критической плотности тока $i_{\text{кр}}$:

$$i_{\text{кр}} = k (c_i/r)^{1/3} \quad (4.279)$$

$$\text{где } k = \sqrt[3]{4zFN_i c_0 h D_i A^2 / R_K^2}$$

Из уравнения (4.279) следует, что $i_{\text{кр}}$ зависит не только от величины поверхности (r), но также и от кристаллографической ориентации (c_0 , h , σ , R_K). В результате различные грани зерна, образовавшиеся из трехмерного зародыша, будут характеризоваться различными значениями $i_{\text{кр}}$. При этом, если силу тока поддерживать постоянной, то плотность тока i , вследствие роста зерна во всех направлениях, будет постоянно уменьшаться, пока не начнется рост той грани, для которой $i_{\text{кр}}$ имеет наибольшее значение. Таким образом, в конечных стадиях будет продолжать расти только одна грань. Если эта грань является торцевой, образуется кристаллическая нить, которая постоянно продолжает расти на торце, в то время как рост на боковых гранях прекращается.

Измерения Горбуновой и сотрудников^{537, 538} (см. рис. 303) показывают, что зависимость критической плотности тока $i_{\text{кр}}$

* $A = (\sigma M/zF\rho) \cdot 10^7$ (где σ — поверхностное натяжение, эрг·см⁻²; M — молекулярный вес; z — валентность и ρ — плотность металла).
10⁷ эрг = 1 джоуль.

от радиуса торцевой грани описывается уравнением (4. 279). Для различных концентраций олеиновой кислоты и желатины это уравнение, однако, удовлетворяется не совсем однозначно.

Абсолютные значения найденных критических плотностей токов по порядку величины хорошо описываются уравнением (4. 279). Усы могут осаждаться также из чистых растворов солей металла, не содержащих специально введенных добавок. Однако в этом случае сила тока должна иметь меньшее значение, близкое примерно к $0,05 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Отсюда в соответствии с уравнением (4. 279) при $r = 10^{-3} \text{ см}$ концентрация загрязнений c_i оказалась бы равной примерно $10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что соответствует вполне возможному загрязнению чистого раствора.

На основе этой теории понятно также, что любая грань уса, после прерывания тока, не может дальше расти. После повторного включения тока начинает образовываться новый ус либо непосредственно на металлической подложке, либо в результате разветвления первого уса, что, конечно, требует высокого начального перенапряжения. Дальнейший рост уса возможен только в том случае, если ток прерывался на очень короткое время, за которое на растущей поверхности могло адсорбироваться лишь небольшое число молекул, не достаточное для того, чтобы вызвать блокирование. Найденные экспериментально критические значения продолжительности размыкания цепи согласуются с теорией, которая для этого случая предусматривает соотношение

$$t_{\text{кр}} = c_i, \text{ адс} \cdot r / D_i c_i$$

С помощью этих представлений можно объяснить также наблюдение Вермильа⁵⁴³, который показал, что анодное растворение уса осуществляется по всей поверхности. Следовательно, прекращение электродного процесса имеет место только для катодной реакции.

Вермильа и сотрудники⁵⁴³, измерив удельное сопротивление усов серебра, показали, что они имеют в два-три раза меньшую проводимость по сравнению с проводимостью чистого серебра. Это свидетельствует о сильном загрязнении серебра, осаждаемого в виде усов, что подтверждается также рентгеноструктурными исследованиями.

Дальнейшее развитие представлений Вермильа может помочь объяснить многие непонятные явления катодного осаждения кристаллов.

§ 166. Ориентация кристаллов и вид поликристаллических металлических осадков

По вопросу о структуре поликристаллических осадков металлов получено чрезвычайно большое количество экспериментальных данных. Однако в настоящее время еще довольно трудно

систематизировать эти данные, поскольку структура металлических осадков зависит, по-видимому, от многих параметров. Г. Фишер^{544, 545, 546} дает весьма подробный обзор по этому вопросу.

а) Слои роста

Электролитический рост металлического кристалла происходит не непрерывно, а осуществляется за счет периодического нарастания слоев роста микроскопической толщины. Этот свое-

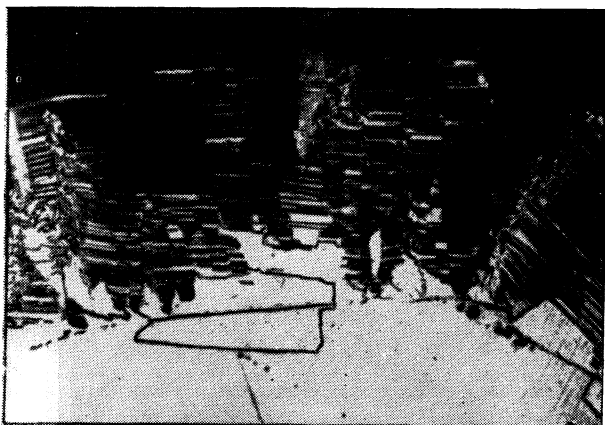


Рис. 304. Слои роста (толщина слоя около 2 мк) электролитического осадка меди, полученного методом Гесса из кислого раствора CuSO_4 ; увеличение в 250 раз (по Фишеру⁵⁴⁶).

образный рост, который известен со времен исследований Эрдей-Груза и Фольмера⁵²¹, а также Кольшюттера и Торричелли⁵⁴⁷, происходит, по Фишеру^{546, 548}, таким образом, что по поверхности перемещаются ступеньки постоянной высоты примерно от 10^{-4} до 10^{-5} см. Такого рода ступеньки наблюдали также Эрдей-Груз и Кардос⁵⁴⁹ и Эрдей-Груз и Франкл⁵¹³. На рис. 304 показаны такие слои роста на электролитическом осадке меди, полученные методом Гесса, по данным Фишера⁵⁴⁶. Разумеется, появление слоев роста свойственно не только электрокристаллизации, но, по Графу⁵⁵⁰ и Мэлю и Странскому⁵⁵¹, представляют собой общее явление при кристаллизации.

По Фишеру^{546, 548, 552}, при образовании слоев роста нужно различать две стадии. Сначала образуется поверхностный зародыш,

который растет во всех трех направлениях, пока не достигается определенная высота — высота слоя роста. Тогда грань, параллельная подложке, становится «пассивной»*, так что во второй стадии зародыш продолжает расти только в тангенциальном направлении. Здесь также возможно использование представлений Вермилья и сотрудников⁵⁴³ о росте кристаллических нитей (усов). Эти представления основаны на предположении о прекращении электрокристаллизации из-за адсорбции и внедрения органических молекул. В соответствии с этими представлениями свойства кристаллических граней и условия диффузии обуславливают появление определенной критической плотности тока, при превышении которой рост кристаллов в этом месте прекращается. В то время как для процесса роста нитей наибольшее значение критической плотности тока свойственно торцевой грани, при появлении слоев роста, очевидно напротив, эта величина максимальна для грани в микроскопической ступеньке. В этом случае рост зерна может осуществляться только в ширину.

Интересное в этом отношении наблюдение удалось сделать Кольшюттеру и Торричелли⁵⁴⁷ в опытах с кратковременными прерываниями тока. После прерывания тока на 1—2 сек ступенька продолжает расти тангенциально, в то время как после прерывания большей продолжительности (3—5 сек) по аналогии с ростом кристаллических нитей образуется новая ступенька.

В этой связи интересна работа Шоттки и Бевера⁵⁵³, которая хотя и не может объяснить упомянутое прекращение роста кристаллов, однако рассматривает дальнейшее влияние систематических дефектов в решетке. При внедрении посторонних молекул или по другим причинам в решетке появляются первичные дефектные места. При дальнейшем росте осадка поверхностная концентрация дефектных мест возрастает пропорционально толщине слоя. Также возрастает и средняя энергия решетки поверхностной зоны осажженного металла. Калориметрически измеренная величина этой энергии $10 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (среднее значение по всему слою) эквивалентна смещению равновесного потенциала всего на $\Delta \epsilon_0 \approx -1 \text{ мв}$.

Систематические данные о зависимости толщины h слоев роста от плотности тока, концентрации ионов и концентрации ингибиторов практически отсутствуют, так что механизм образования слоев роста еще не установлен. Кольшюттер и Торричелли⁵⁴⁷ установили различие в толщине кристаллографически различно ориентированных граней. По данным Эрдей-Груза и сотрудников^{513, 548, 549}, рост силы тока, по-видимому, сопровождается

* Причины прекращения роста в направлении, перпендикулярном к подложке, пока не ясны.

увеличением толщины слоя. Умеренное повышение концентрации ингибитора, в соответствии с данными Фишера⁵⁵², вызывает по всей вероятности снижение толщины h слоя роста. Более сильное увеличение концентрации ингибитора приводит к росту кристаллических нитей. Однако все сказанное относится только к отдельным наблюдениям, так что, по-видимому, обобщение этих фактов пока рискованно.

Между линейной скоростью расширения v (см·сек⁻¹) одной ступеньки в тангенциальном направлении и высотой слоя роста h существует соотношение

$$h = I \cdot M / zF\rho lv \quad (4.280)$$

где I — сила тока; M — молекулярный вес; z — валентность; F — число Фарадея; ρ — плотность металла; l — длина расширяющейся ступеньки.

Аналогичное уравнение было дано Фишером⁵⁴⁸ на основе применения закона Фарадея и с учетом геометрических условий. По этому уравнению с помощью экспериментальных значений v и l можно рассчитать величину h .

б) Спиральный рост

При определенных, хотя пока еще и не совсем точно установленных, условиях на различных электролитически осажденных металлах наблюдался спиральный рост по принципу винтообразного перемещения, в соответствии с теорией Бартона, Кабреры и Франка⁵⁵⁴. Здесь нужно упомянуть работы Амелинкаса, Гросяна и Декейзера⁵⁵⁵ для золота, Штейнберга⁵⁵⁶ для титана, Каишева и сотрудников⁵⁵⁷ для серебра, Пика⁵⁵⁸ и Сейтера, Фишера и Альберта⁵⁵⁹ для меди, Рауба⁵⁶⁰ для сплавов Ag—In и Вранглена⁵⁶¹. Такой спиральный рост показан на рис. 305. Сейтер, Фишер и

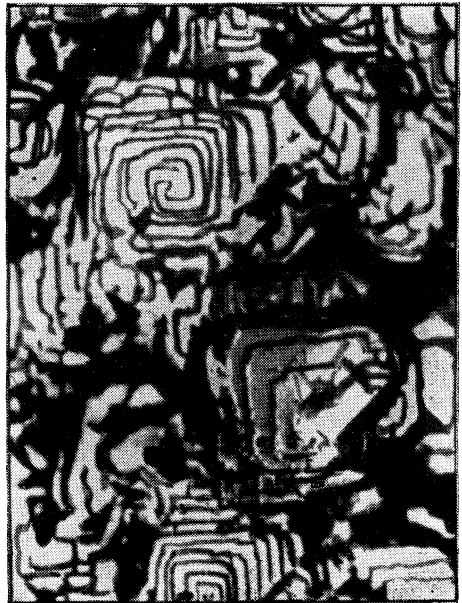


Рис. 305. Спиральный рост при электролитическом осаждении меди; увеличение в 450 раз (по Сейтеру, Фишеру и Альберту⁵⁵⁹).

Альберт нашли, что спирали появляются преимущественно при применении постоянного тока с пульсацией. Теоретическое объяснение появления спирального роста дано Вермилья ⁵⁶².

в) *Поликристаллические металлические осадки*

В общем случае, если при катодном осаждении металла не принято специальных мер предосторожности, осадок получается поликристаллическим. Из каждого образовавшегося зародыша кристалла развивается зерно, которое по существу является единственным кристаллом и построено из большого числа слоев роста. Если образуется только один зародыш, рост которого не сопровождается дальнейшим образованием новых зародышей, можно получить одиночные кристаллы большего размера.

Величина, форма и распределение зерен поликристаллического осадка металла очень сильно зависят от плотности тока, природы выделяющегося металла, его кристаллической структуры и структуры металла-подложки, концентрации и состава электролита и

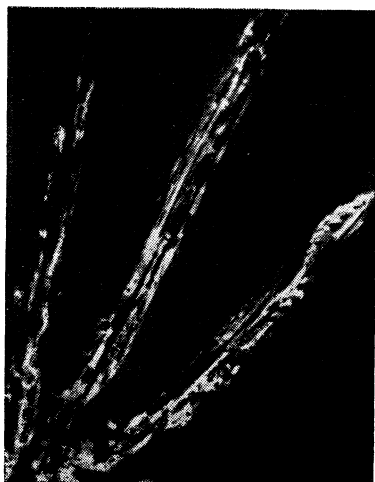


Рис. 306. Осадок Ag, тип-FI, изолированные кристаллы, ориентированные в направлении поля, увеличение в 6,5 раза (по Фишеру и Хейлингу ⁵⁶⁵).



Рис. 307. Поперечный шлиф осадка меди, тип-BR, увеличение в ~ 650 раз (по Мачке).



Рис. 308. Поперечный шлиф осадка меди, полученного из кислого раствора CuSO_4 с добавкой β -нафтохинолина, *тип*-FT, текстурированный осадок, ориентированный в направлении поля, увеличение в 600 раз (по Фишеру⁵⁶³).



Рис. 309. Поперечный шлиф осадка Cu , полученного из кислого раствора CuSO_4 с добавкой β -нафтохинолина, *тип*-UD, мелкодисперсный осадок без ориентации, увеличение в 1200 раз (по Фишеру⁵⁶³).

специальных добавок (ингибиторов). С этой точки зрения поликристаллические осадки были очень подробно рассмотрены Г. Фишером^{546, 563, 564}, который выделил четыре определенных типа осадков. Впрочем, часто появляются также переходные формы.

1. *Тип* — FI, *изолированные кристаллы, ориентированные в направлении поля*. Кроме изолированных кристаллов или кристаллических агрегатов, ориентированных, как правило, в направлении линий тока, к этому типу относится металлическая губка без ориентации кристаллов (рис. 306).

2. *Тип* — BR, *кристаллы, ориентированные к подложке и воспроизводящие ее структуру*. В большинстве случаев это грубокристаллические, плотные осадки, а также изолированные переходные формы, приближающиеся к типу — FI (рис. 307)*.

3. *Тип* — FT, *текстурированные компактные осадки, ориентированные в направлении поля*. Структура таких осадков,

* Н. М а т s c h к е, Дипломная работа, 1949, Технич. университет, Берлин.

состоящих из пучков тонких волокон, параллельных линиям поля, характеризуется нечетливыми границами зерен. Вслед за типом — BR появляются переходные формы кристаллов-двойников (рис. 308).

4. Тип — UD, *неориентированные мелкодисперсные осадки*. Микроструктура появляется распределенной в виде тончайших беспорядочно ориентированных субчастиц, без заметных границ зерен (рис. 309).

Для кристаллов, ориентированных в направлении поля (FI и FT), рост происходит на лобовых гранях зерен, как это наблюдается при образовании кристаллических нитей, которые также относятся к типу — FI. Для кристаллов, ориентированных вдоль основания (тип — BR), рост осуществляется слоями в тангенциальном направлении. В случае неориентированных мелкодисперсных осадков (тип — UD) имеет место только первоначальное образование первых трехмерных зародышей, которые дальше не растут. Образование зародышей должно быть при этом достаточно многочисленным.

В подробном исследовании Г. Фишера^{564, 565} показано, что форма роста зависит от плотности тока, состава электролита, текстуры металлической подложки и особенно от добавок органических веществ (ингибиторов). Сильное влияние органических веществ можно объяснить их воздействием на первичные формы роста, а именно на образование кристаллических нитей и слоев роста (см. выше).

§ 167. Перенапряжение диффузии на электродах металл/ионы металла

Перенапряжение диффузии на электродах Me/Me^{z+} исследовали прежде всего в нестационарных условиях. Измерение стационарной кривой ток — напряжение при постоянном токе, в соответствии с уравнением (2. 93), требует в общем случае так много времени, что в процессе измерения, особенно на твердых электродах, величина поверхности может существенно измениться.

На поверхностях жидких металлов (Hg), напротив, в потенциостатических условиях (полярография) очень часто наблюдается чистое перенапряжение диффузии. В гальваностатических условиях после включения постоянного тока также можно наблюдать появление перенапряжения диффузии, особенно при определении переходного времени τ . Наконец, доля перенапряжения диффузии может быть определена из данных о зависимости импеданса поляризации $Z_{пол}$ от частоты переменного тока.

а) Потенциостатические условия (полярография)

Для всех «обратимых» волн ⁵⁶⁶⁻⁵⁶⁸ в полярографии понов металлов, в соответствии с уравнениями (2. 234) или (2. 235) или также (2. 238) или (2. 239), наблюдается чистое перенапряжение диффузии η_d . При этом в течение периода капания потенциал достаточно постоянен *, так что перенапряжение диффузии η_d задается потенциостатически. Уравнение Ильковича ⁹⁵ (2. 225) и (2. 227) также основывается на предположении о потенциостатическом наложении чистого перенапряжения диффузии η_d .

Фильштих и Геришер ⁵⁰¹, проводя измерения в потенциостатических условиях на электродах амальгама Zn/Zn^{2+} и твердых электродах $Ag/$ цианид серебра и $Ag/$ аммин серебра, подтвердили предсказанную ими ⁵⁶⁹ зависимость для силы тока, в соответствии с уравнением (2. 555), $i = i(0)/\sqrt{\pi\lambda} \sqrt{t}$ для $t \gg 1/\lambda^2$. Линейная зависимость i от $1/\sqrt{t}$ соответствует задаваемому потенциостатически чистому перенапряжению диффузии η_d .

б) Гальваностатические условия

Поскольку при прохождении через электрод тока постоянной плотности i происходит расходование одного из компонентов суммарной электродной реакции, через некоторое переходное время τ после включения тока наступает полное обеднение раствора этим компонентом. Это обеднение можно заметить по скачку потенциала. При катодном токе компонентом, содержание которого убывает, является растворенный, возможно комплексно связанный ион металла, при анодном токе — потребляемый в анодном процессе комплексообразователь. В отсутствие комплексообразователей ** переходное время для анодного процесса определить нельзя.

По Батлеру и Армстронгу ⁵⁷⁰ величина τ обратно пропорциональна i^2 [см. ур. (2. 183)], так что произведение $i\sqrt{\tau}$ должно быть постоянным

$$i\sqrt{\tau} = \text{const} = \frac{nF}{2\nu_j} \cdot \bar{c}_j \cdot \sqrt{\pi D_j} \quad (4. 281)$$

Делахеем и сотрудниками постоянство $i\sqrt{\tau}$ было подтверждено для катодного осаждения Cu из Cu -этилендиамина ⁵⁷¹ и Zn из раствора аммина Zn ^{36, 572} (в виде амальгамы), а также для анодного растворения Ag в растворе бромида ⁵⁷³ с образованием

* Изменение потенциала для большинства полярографов происходит со скоростью порядка $5 \text{ мв} \cdot \text{сек}^{-1}$, так что в течение периода капания потенциал изменяется примерно на 15 мв .

** За исключением воды.

AgBr. Лоренцу⁵¹⁴ удалось найти постоянство $i\sqrt{\tau}$ при осаждении металлического Cd из раствора, содержащего Cd^{2+} и добавку K_2SO_4 , только для низких плотностей тока. При больших плотностях тока, когда $\tau < 1$ сек, наблюдается возрастание $i\sqrt{\tau}$, что, по Лоренцу⁵¹⁴, можно объяснить шероховатостью поверхности Cd* (рис. 310). Расширение фронта диффузии в электролитах может быть рассчитано по уравнению (2.185) с помощью среднего квадрата смещения и в случае осаждения Cd составляет от $2 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ см при $D = 6 \cdot 10^{-6}$ см²·сек⁻¹⁵¹⁴.

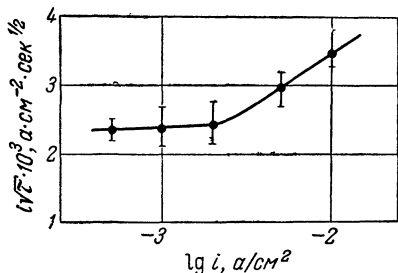


Рис. 310. Зависимость переходного времени τ от плотности тока i (в расчете на геометрическую поверхность) при катодном осаждении Cd по реакции $Cd + 2e^- \rightarrow Cd$ из раствора 0,01 н. $CdSO_4 + 0,8$ н. K_2SO_4 при 20° C (по Лоренцу⁵¹⁴).

Рост перенапряжения диффузии во времени после включения тока постоянной плотности (гальваностатически) описывается уравнением (2.187). На твердых электродах Me/Me^{z+} , на которых изменяется концентрация только одного вещества Me^{z+} [потому ур. (2.187) и состоит только из одного слагаемого], в большинстве случаев проявляется не только перенапряжение диффузии η_d .

Делахей, Матто и Берзинс⁵⁷³ подтвердили уравнение (2.187) в простой форме для электродов второго рода при анодном обра-

зовании AgCl и AgBr. При анодном растворении серебра в KCl или KBr протекают суммарные электродные реакции $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$ и $Ag + Br^- \rightarrow AgBr + e^-$. При этом переходное время характеризует обеднение поверхности ионами Cl^- или Br^- соответственно. Концентрации других компонентов суммарной электродной реакции не изменяются, так что по уравнению (2.187) для временной зависимости при $n = 1$ и $\nu_{Cl^-} = \nu_{Br^-} = -1$ можно записать

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \eta_d = -\frac{RT}{F} \cdot \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \quad (4.282)$$

Справедливость уравнения (4.282) показана на рис. 311. Таким образом, здесь проявляется чистое перенапряжение диффузии. Экстраполяция $\lg(1 - \sqrt{t/\tau}) \rightarrow 0$ или $t \rightarrow 0$ позволяет определить потенциал электрода Ag/AgCl или Ag/AgBr**.

* Караогланов⁸ уже наблюдал это явление на платинированной платине.

** Наблюдающееся отклонение опытных значений от прямой Делахей связывает с очень малыми размерами выделяющихся зерен AgCl или AgBr.

Если катодно осажденный металл появляется не в твердой форме, а в виде амальгамы, концентрация которой изменяется в соответствии с теми же законами диффузии, что и для электролитов, то, по Делахею и Матто ⁶⁵, вместо уравнения (2. 187) справедливо уравнение

$$\varepsilon(t) = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{1 - \sqrt{t/\tau}}{\sqrt{t/\tau}} = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{f_i \cdot \sqrt{D_a}}{f_a \cdot \sqrt{D_i}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (4. 283)$$

где f_i и f_a — коэффициенты активности ионов металла (i) и металла в амальгаме (a); D_i и D_a — постоянные диффузии для осаждающихся ионов металла и металла в амальгаме; τ — время, определяемое уравнением (2. 183), для ионов металла при применявшейся постоянной плотности тока (гальваностатически).

Уравнение (4. 283) соответствует уравнению (4. 52) для окислительно-восстановительного электрода. Оно предложено Караоглановым ⁸. Сумма обоих первых членов в уравнении (4. 283) является, в соответствии с уравнением (2. 235), полярографическим потенциалом полуволны $E_{1/2}$.

Подтверждение временной зависимости, описываемой уравнением (4. 283), для металлов Tl, Pb и Bi, имеющих различные валентности z , показано на рис. 312. Приведенные на этом рисунке данные рассчитаны Делахею и Мамонтовым ³⁶ по результатам измерений Рейлея, Эверетта и Джонса ⁵⁷⁴. Делахей и Матто ⁶⁵ подтвердили уравнение (4. 283) для выделения Cd и Tl на ртути в виде амальгамы. Изменение направления тока в момент времени τ (переходное время) с последующим анодным растворением только что выделившегося металла позволяет получить зависимость потенциала от времени, которая согласуется с теоретическим соотношением, данным Делахею и Матто ⁶⁵. Во всех этих процессах существует только чистое перенапряжение диффузии.

Для анодного растворения серебра в растворе KCN с образованием $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ по суммарной электродной реакции

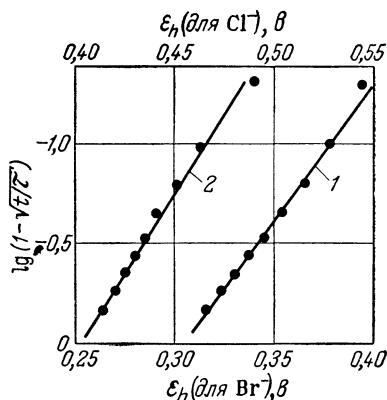


Рис. 311. Зависимость перенапряжения диффузии η_d от времени t после гальваностатического замыкания цепи при анодном растворении Ag при 30° С (по Делахею, Матто и Берзинсу ⁵⁷³):

1 — с образованием AgCl при $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 2 — AgBr при $[\text{Br}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; прямые рассчитаны по уравнению (4. 282).

$\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^-$ также характерна зависимость потенциала от времени, в основе которой лежит предположение о чисто диффузионных процессах. Такая зависимость для данного процесса была выведена Делаксеем, Матто и Берзинсом⁵⁷³. Для анодного растворения металла с образованием комплекса MeX_ν по суммарной электродной реакции $\text{Me} + \nu\text{X} \rightleftharpoons \text{MeX}_\nu + ne^-$

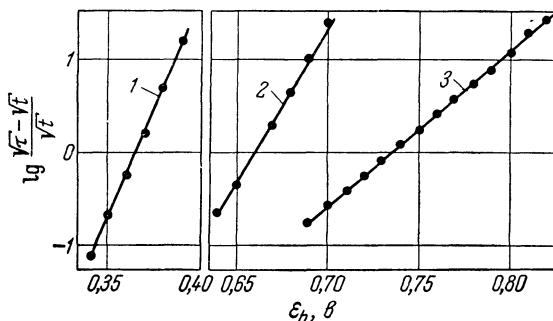


Рис. 312. Зависимость потенциала ϵ_h от времени после гальваностатического замыкания цепи при катодном выделении металлов в виде амальгам на ртути при 30° С (по Делаксее и Мамонтову³⁶ на основе измерений Рейлея, Эверетта и Джонса⁵⁷⁴):

1 — Вi из раствора 0,1 М Вi (NO_3)₃ + 1 н. H_2SO_4 , $\eta_D = 20$ мс; 2 — Рb из раствора 0,1 М Рb (NO_3)₂ + 0,01 М KNO_3 , $\eta_D = 30$ мс; 3 — Тl из раствора 0,1 М Тl NO_3 + 0,01 М KNO_3 , $\eta_D = 60$ мс.

общей является следующая зависимость потенциала от времени (для гальваностатических условий)*:

$$\epsilon(t) = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(K \cdot \frac{f_K}{\nu \cdot f_X^\nu \cdot \bar{c}_X^\nu} \sqrt{\frac{D_X}{D_K}} \right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\sqrt{t/\tau_X}}{(1 - \sqrt{t/\tau_X})^\nu} \quad (4.284)$$

где E_0 — нормальный потенциал электрода Me/Me^{z+} без комплексообразования; $K = a_{\text{Me}^{z+}} a_X^\nu / a_{\text{MeX}_\nu}$ — константа комплексообразования; f_K и f_X — коэффициенты активности; \bar{c}_X — концентрация комплексообразователя; D_K и D_X — константы диффузии; τ_X — переходное время для комплексообразователя.

Концентрация комплекса \bar{c}_K в объеме раствора электролита принимается равной нулю.

* Заряды комплексообразователя X и комплекса MeX_ν здесь не указаны, так как они не существенны для рассмотрения.

Для электрода $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, исследованного Делаксеем, Матто и Берзинсом⁵⁷³, $\nu = 2$. Эти авторы нашли линейную зависимость между $\lg [\sqrt{t/\tau_X}/(1 - \sqrt{t/\tau_X})^2]$ и потенциалом $\varepsilon(t)$ с наклоном 60 мв на единицу логарифма указанной величины при 30° С ($n = 1$). Таким образом, существует только перенапряжение диффузии, для расчета которого должны быть известны суммарный электродный процесс и переходное время. Определение механизма реакции с помощью этих исследований невозможно. Однако для исключения влияния диффузии такие исследования чрезвычайно важны.

в) Импеданс диффузии

В соответствии с уравнением (2. 178а, в), между импедансом диффузии Z_D (с омической R_D и емкостной $1/(\omega C_D)$ составляющими) и обратным корнем из частоты $1/\sqrt{\omega}$ * существует линейная зависимость (рис. 313). Такая зависимость подтверждена для большого числа окислительно-восстановительных электродов. Первоначально указанная зависимость была найдена Рэндлсом²⁶ на электродах из амальгамы Cu, Zn, Cd и Tl. На электродах из амальгам Pb, Bi, Na, K и Co эта линейная частотная зависимость была подтверждена Рэндлсом и Сомертоном⁴⁹⁷. Величина R_D оказалась равной измеренной омической составляющей $R_\Phi = R_D + R_\Pi$ фарадеевского импеданса, уменьшенной на сопротивление перехода.

Указанная частотная зависимость, а отчасти также ожидаемая по уравнению (2. 178) концентрационная зависимость $R_D = 1/(\omega C_D)$ были найдены Эршлером и Розенталь^{336, 492, 575} для электрода $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ и Гершпером для электродов

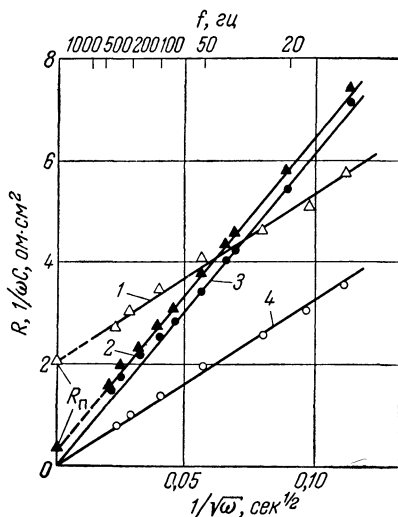


Рис. 313. Зависимость омической R_D (1, 2) и емкостной $1/(\omega C_D)$ (3, 4) составляющих импеданса диффузии (вместе с сопротивлением перехода) от величины $\omega/2\pi$ (последовательное включение) по уравнению (2. 178а) для электродов $\text{Cu}(\text{Hg})/10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$ (кривые 1, 4) и $\text{Cd}(\text{Hg})/5 \cdot 10^{-4} \text{ M Cd}^{2+}$ (кривые 2, 3) в 1 M KNO_3 (по данным Рэндлса²⁶).

* ω в уравнении (2. 178) является угловой частотой: $\omega = 2\pi f$.

$\text{Hg}^+/\text{Hg}^{493, 576}$, цианид $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{Hg})^{504}$ и $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}(\text{Hg})^{498}$ с различными комплексообразователями. Для чистого перенапряжения диффузии имело место соотношение $R_{\text{д}} = 1/(\omega C_{\text{д}})$, что соответствует емкостному смещению по фазе фарадеевского импеданса на $\pi/4$ (т. е. на 45°), как того требует теория.

§ 168. Торможение реакции на электродах металл/комплексные ионы металла

Как показал Геришер^{498, 500, 501, 504} на ряде примеров, выделение металлов из их комплексных соединений часто происходит через низший комплекс. Следовательно, в этих случаях происходит диссоциация преобладающего комплекса, скорость которой можно определить путем электрохимических поляризационных измерений, если скорость по порядку величины лежит в измеримых пределах.

a) Реакция $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \cdot \text{aq} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_3]^- \cdot \text{aq} + \text{CN}^- \cdot \text{aq}$

Константы скорости k_z и k_b в выражении для скорости указанной реакции были определены Геришером⁵⁷⁷ с помощью измерений методом гальваностатического замыкания цепи при катодном выделении Cd на амальгаме Cd из растворов $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

$$\frac{d[\text{Cd}(\text{CN})_3^-]}{dt} = k_z [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] - k_b [\text{CN}^-] \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_3^-] \quad (4. 285)$$

где k_z и k_b — константы скорости прямой и обратной реакций.

Геришер применял метод, развитый Делаксеем и Берзинсом^{571, 578} на основе предложения Гирста и Джульярда⁵⁷⁹. Для рассматриваемой реакции произведение $i\sqrt{\tau}$ (τ — переходное время) не постоянно, а, согласно уравнениям (2. 540) и (3. 19), линейно зависит от плотности тока. Эту линейную зависимость для системы $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd}(\text{Hg})$ установили Делаксей и Берзинс^{571, 578}, которые, однако, не смогли связать торможение процесса с какой-либо определенной реакцией, так как механизм электродного процесса в то время не был еще известен.

На основании механизма, определенного Геришером⁵⁰⁴, можно сделать вывод, что замедленной стадией должна быть реакция $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightarrow [\text{Cd}(\text{CN})_3]^- + \text{CN}^-$. Найденная Геришером⁵⁷⁷ зависимость произведения $I\sqrt{\tau}$ от силы тока I для некоторых концентраций CN^- представлена на рис. 314. Так как концентрация CN^- очень велика по сравнению с концентрацией комплекса, заметного изменения $[\text{CN}^-]$ не происходит, так что реакцию

можно рассматривать как реакцию квазипервого порядка относительно ионов $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$. В соответствии с этим в уравнениях (2. 540) и (3. 19)

$$k_j = k_z \text{ и } k = k_b [\text{CN}^-] \quad (4. 286)$$

Константа равновесия K связана поэтому с константой диссоциации комплекса K_D следующей зависимостью⁵⁸⁰

$$K_D = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_3^-]}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]} =$$

$$= K [\text{CN}^-] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad (4. 287)$$

Наклон прямых на рис. 314, в соответствии с уравнением (2. 540), равен

$$\frac{d(i\sqrt{\tau})}{di} =$$

$$= - \frac{\sqrt{\pi} \cdot [\text{CN}^-]}{2K_D \sqrt{k_z + k_b \cdot [\text{CN}^-]}} \approx$$

$$\approx - \frac{\sqrt{\pi}}{2K_D \cdot \sqrt{k_b}} \cdot \sqrt{[\text{CN}^-]} \quad (4. 288)$$

так как $K_D / [\text{CN}^-] \ll 1$, т. е. $k_z \ll k_b \cdot [\text{CN}^-]^*$.

Гершер⁵⁷⁷ показал, что для $[\text{CN}^-] = 0,19 \div 1,17 \text{ M}$

очень хорошо выполняется пропорциональность между $d(i\sqrt{\tau})/di$ и $\sqrt{[\text{CN}^-]}$ по уравнению (4. 288), причем коэффициент пропорциональности $\sqrt{\pi}/2K_D \cdot \sqrt{k_b} = 0,33 \text{ сек}^{1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$. Из этих экспериментальных данных следует, что константы скорости равны:

$$k_b = 1,15 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$$

$$k_z = 2,9 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$$

б) Другие реакции диссоциации комплексов

Линейная зависимость между $i\sqrt{\tau}$ и i была найдена не только для подробно рассмотренной выше реакции диссоциации комплекса

* Значение $d(i\sqrt{\tau})/di$ не зависит от величины поверхности электрода. Поэтому i здесь выражает силу тока и не должна пересчитываться на плотность тока.

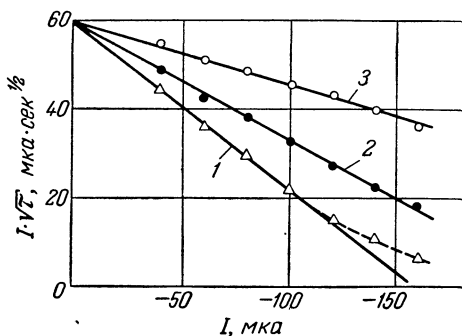


Рис. 314. Зависимость переходного времени от силы катодного тока при выделении Cd на амальгаме кадмия из раствора 0,002 M $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, содержащего избыток KCN и добавку KCl в качестве постороннего электролита при $[\text{KCN}] + [\text{KCl}] = 2,0 \text{ M}$ (по Гершеру⁵⁷⁷):

$$1 - [\text{KCN}] = 1,17 \text{ M}; \quad 2 - 0,61 \text{ M};$$

$$3 - 0,19 \text{ M}.$$

$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, но также и для восстановления различных комплексов Zn , Cd и Ni (Делахей и Мамонтов ^{36, 572}), что указывает на торможение диссоциации комплекса. Соответствующие данные

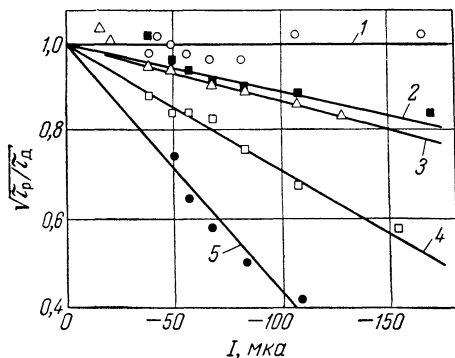


Рис. 315. Зависимость переходного времени τ_p , отнесенного к чисто диффузионному значению $\tau_{\text{д}}$, от силы тока при катодном выделении различных металлов на ртути (поверхность примерно $0,02 \text{ см}^2$) из растворов комплексных ионов при 30°C (по Делахейу ⁵⁷²):

1 — $0,001 \text{ M Zn (II)} + 2 \text{ M NH}_4\text{OH} + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, 2 — $0,001 \text{ M Cd (II)} + 1 \text{ M KI} + 1 \text{ M KNO}_3$, 3 — $0,001 \text{ M Ni (II)} + 1 \text{ M KCN} + 1 \text{ M KNO}_3$, 4 — $0,002 \text{ M Cd (II)} + 0,5 \text{ M тартрат Na} + 1 \text{ M NaNO}_3$, 5 — $0,001 \text{ M Cd (II)} + 0,1 \text{ M дипиридил} + 1 \text{ M KNO}_3$.

приведены на рис. 315. Более подробные сведения об этих электродах не приводятся, поскольку кинетика протекающих на них реакций пока еще не выяснена.

**Б. ЭЛЕКТРОДЫ МЕТАЛЛ/ИОНЫ МЕТАЛЛА
С ПОКРЫВАЮЩИМИ СЛОЯМИ
(ПОЛЯРИЗАЦИЯ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ)
НА ЭЛЕКТРОДАХ ВТОРОГО РОДА)**

§ 169. Пути реакции

Наибольшее значение из электродов второго рода (см. § 23) имеют электроды из галогенидов серебра и ртути, а также окисные электроды *. На электродах такого вида могут образовываться гидратированные ионы металла $\text{Me}^{z+} \cdot \text{aq}$. Этот путь реакции соответствует термодинамическому расчету равновесного потенциала с учетом произведения растворимости. Несмотря на этот термодинамически совершенно правильный способ расчета, можно думать, что образование и восстановление труднорастворимых покрывающих слоев едва ли будет идти через $\text{Me}^{z+} \cdot \text{aq}$. Во многих случаях равновесная концентрация $[\text{Me}^{z+} \cdot \text{aq}]$ столь мала, что на границах раздела не достигаются требуемые молекулярно-кинетические числа соударений. Кроме того, в этом случае ионы

* Окисные электроды имеют значение для явлений пассивности.

$Me^{2+} \cdot aq$, образующиеся на непокрытой поверхности металла, должны были бы взаимодействовать с анионами электролита. Если, однако, в покрывающем слое нет пор, что часто имеет место, такое взаимодействие невозможно.

Возможен другой путь реакции, по которому твердое трудно-растворимое соединение металла MeA образуется при непосредственном взаимодействии катионов металла Me^+ и анионов A^- *.

Концентрацию анионов A^- в электролите можно задавать произвольно и определять аналитически. Такой путь реакции включает стадии перехода Me в MeA , переноса ионов в MeA и перехода MeA в электролит (рис. 316). При хорошей подвижности ионов металла (катионов) в твердом MeA имеет место последовательность реакций

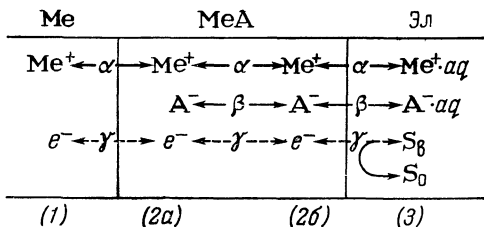
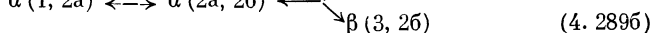
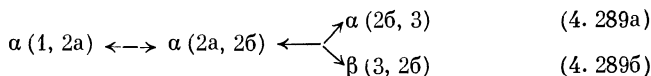
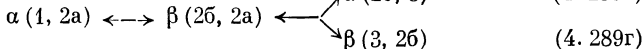
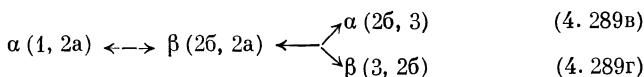


Рис. 316. Фазовая схема с путями реакции электрода второго рода $Me/MeA, A^-$.



и при хорошей подвижности анионов —



При очень низкой равновесной концентрации ионов $Me^+ \cdot aq$ стадия $\alpha(2б, 3)$ становится незаметной. Реакции $\alpha(2б, 3)$ и $\beta(2б, 3)$ являются реакциями перехода, скорость которых зависит от разности потенциалов на фазовой границе покрывающий слой/электролит. Эти реакции подробно будут обсуждаться в § 171, 173 и 174.

§ 170. Проводимость покрывающих слоев

Когда электролитическое образование (анодный процесс) или растворение (катодный процесс) покрывающего слоя происходит на беспористом слое по одному из механизмов, указанных на рис. 316, важное значение для всех явлений перенапряжения

* Ради простоты здесь целесообразно принять Me^+ и A^- одновалентными. Переход к другим валентностям не приведет к каким-либо принципиальным изменениям.

имеет ионная проводимость слоя. Поэтому прежде всего необходимо рассмотреть ионную проводимость электролитических покрывающих слоев. На основании данных о сопротивлении слоя можно также сделать заключение о том, имеет ли слой поры или нет.

В отличие от большинства окисных покрывающих слоев галогениды серебра обладают хорошей ионной проводимостью (до 10^{-4} ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). По данным Пфейффера, Хауффе и Енике⁵⁸¹, эта проводимость связана с движением ионов по границам зерен и межкристаллитным поверхностям, что вытекает из повышения проводимости при переходе к тонкозернистой структуре. Измеренная Лефельдтом⁵⁸² проводимость монокристаллов AgBr примерно в 10^2 раз меньше соответствующего значения, найденного Енике⁵⁸³ для электролитически полученного AgBr. По данным Шапиро и Кольтгофа⁵⁸⁴, сплавление электролитически, термически и химически осажденного AgBr приводит к снижению его проводимости в 500 раз. На основании исследования поверхностной диффузии на AgBr (Митчелл⁵⁸⁵ и Берри⁵⁸⁶) и температурной зависимости проводимости AgBr (Мурин⁵⁸⁷) можно сделать вывод о межкристаллитном движении ионов по границам зерен. Из измерений переноса, проведенных Хауффе^{581, 588} на AgBr, следует, что число переноса ионов $Ag^+ t_{Ag^+} = 0,99$. Это означает, что перемещаются почти исключительно катионы.

Енике, Тишеру и Геришеру⁵⁸⁹ удалось в согласии с представлениями о движении ионов по границам зерен установить, что слои толщиной 2—4 мк являются беспористыми. Такой вывод следовал из независимости сопротивления слоя от проводимости электролита*. Слои, образованные при больших плотностях тока, по данным этих измерений, были пористыми. Удельное сопротивление беспористых слоев в основном не зависит от толщины слоя^{583, 589}.

На монокристаллах AgBr, ионная проводимость которых существенно ниже (коэффициент 10^{-2}), Пфейффер, Хауффе и Енике⁵⁸¹ измерили окислительно-восстановительный потенциал системы Br_2/Br^- в электролите, содержащем Br_2 . Оказалось, что монокристаллы AgBr, так же, как и многие пассивирующие окислы, обладают достаточной электронной проводимостью, так что на них возможно установление равновесий и протекание реакций γ (рис. 316). В этом случае потенциал монокристалла устанавливается таким же, как потенциал платины, являющийся критерием оценки окислительно-восстановительных потенциалов.

* Проводимость электролита изменялась примерно в 10 раз (использовали растворы при $[K_2SO_4] = 0,2 \div 0,02 M$).

§ 171. Электрохимическое толкование ионного произведения насыщенного раствора на основе кинетических представлений

Равновесия α (2б, 3) и β (2б, 3) (см. рис. 316) между ионами металла Me^{z+} (катионами) с зарядом z_+ и, соответственно, между анионами A^{z-} с зарядом z_- в покрывающем слое $Me_A A_B$ и в электролите устанавливаются благодаря чистым реакциям перехода. В соответствии с картиной, данной Енике^{590, 591}, плотности тока перехода i_{Me} и i_A этих реакций определяют скорости процессов растворения и выделения ионного кристалла непосредственно на фазовой границе.

В условиях равновесия происходит постоянный обмен между катионами и между анионами кристалла и раствора. Скорости этого обмена для каждого процесса можно выразить через плотности тока обмена $i_{0, Me}$ и $i_{0, A}$, которые для одного и того же кристалла могут иметь заметно различающиеся значения. Однако концентрации c_{Me} и c_A в электролите должны иметь такие значения, чтобы обе реакции перехода приводили к одному и тому же равновесному потенциалу ϵ_0 между электролитом и кристаллом (см. ниже рис. 319). Из этого условия вытекает постоянство ионного произведения.

Скорость реакций перехода α (2в, 3) и β (2в, 3) (рис. 316), по аналогии с данными Енике⁵⁹¹ для растворения без комплексообразования, может быть записана [в соответствии с ур. (2. 39)] для катионов Me^{z+} * в форме:

$$i_M = +k_M e^{\frac{\alpha_+ \cdot z_+ \cdot F}{RT} \epsilon} - k_M \cdot c_{Me} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_+) z_+ F}{RT} \epsilon} =$$

$$= i_{0, M} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_+ \cdot z_+ \cdot F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_+) z_+ \cdot F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 290)$$

и для анионов A^{z-} ** в виде

$$i_A = +k_A \cdot c_A \cdot e^{\frac{\alpha_- \cdot z_- \cdot F}{RT} \epsilon} - k_A \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_-) z_- \cdot F}{RT} \epsilon} =$$

$$= i_{0, A} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_- \cdot z_- \cdot F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_-) z_- \cdot F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 291)$$

* Концентрация c_{Me} ионов металла в электролите — это концентрация c_0 в уравнении (2. 39). Величины $c_B = [H_2O]$ и $c_{Me} = [Me^{z+}]$ в кристалле входят как постоянные в константу $+k_M$.

** Здесь анодным процессом является выделение анионов.

При $i_M = 0$ и $i_A = 0$ можно записать равновесные потенциалы ε_0 для катионов

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{z_+ \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{-k_M}{+k_M} \cdot c_{Me} \right) \quad (4. 292a)$$

и для анионов

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{z_- F} \ln \left(\frac{-k_A}{+k_A} \cdot \frac{1}{c_A} \right) \quad (4. 292б)$$

Эти равновесия означают постоянство электрохимического потенциала в обеих фазах как для катионов, так и для анионов.

Для того чтобы имело место равновесие, оба равновесных потенциала в уравнениях (4. 292) должны иметь одинаковые значения, так как на фазовой границе может существовать только одна разность потенциалов. Приравнивая правые части уравнений (4. 292а, б) и принимая во внимание $az_+ = bz_-$, можно получить для произведения растворимости ПР вещества со стехиометрическим составом $Me_a A_b$

$$ПР = c_{Me}^a \cdot c_A^b = \left(\frac{+k_M}{-k_M} \right)^a \cdot \left(\frac{-k_A}{+k_A} \right)^b \quad (4. 293)$$

Таким образом, ПР можно выразить через константы скорости четырех стадий — анодной и катодной реакций перехода катионов и анионов.

Если твердое вещество находится в равновесии с раствором, который содержит катионы кристалла в комплексно связанной форме MeX_n^* , уравнение для скорости реакции перехода (4. 290) должно быть записано в другой форме. В этом случае, по Енике⁵⁹¹, на основании экспериментальных данных Гершера^{504, 569, 592} для металлических электродов с комплексными ионами можно записать [см. ур. (2. 39)]

$$\begin{aligned} i_M &= +k_M \cdot c^{n-m} \cdot e^{\frac{\alpha_+ z_+ \cdot F}{RT} \varepsilon} - k_M^- \cdot c_X^{-m} \cdot c_M \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_+) z_+ F}{RT} \varepsilon} = \\ &= i_{0, M} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_+ z_+ \cdot F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_+) z_+ \cdot F}{RT} \eta} \right] \end{aligned} \quad (4. 294)$$

где c_M — концентрация преобладающего комплекса металла MeX_n^{**} .

Если преобладающим комплексом является комплекс MeX_{n-m} , который образуется в результате реакции перехода, то $m = 0$.

* То же справедливо и для уравнения (4. 291), если анионы связаны в комплекс AX_n .

** Таким образом, порядок анодной электрохимической реакции $z_{B, X} = n - m$ и катодной электрохимической реакции $z_{O, X} = -m$. Кроме того, $z_{O, M} = +1$.

Из уравнения (4. 294) можно получить выражение для равновесного потенциала ε_0 , основанное на кинетических представлениях:

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{z_+ \cdot E} \cdot \ln \left(\frac{-k_M}{+k_M} \cdot \frac{c_M}{c_X^n} \right) \quad (4. 292в)$$

Такое же выражение можно получить исходя из термодинамических данных для реакции Me^{z+} (кристалл) + $nX \rightleftharpoons MeX_n^*$.

Принимая во внимание уравнение (2. 292б), константу равновесия реакции $Me_aA_b(f) + a \cdot nX \rightleftharpoons aMeX_n + bA$ можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{ПР}{K_M^a} = \frac{c_M^a \cdot c_A^b}{c_X^{an}} = \left(\frac{+k_M}{-k_M} \right)^a \cdot \left(\frac{-k_A}{+k_A} \right)^b \quad (4. 295)$$

где константа комплекса $K_M = c_{Me} \cdot c_X^n / c_M$ и произведение растворимости $ПР = c_{Me}^a c_A^b$ с учетом $az_+ = bz_-^{**}$.

§ 172. Растворение ионных кристаллов с ограничением диффузии

В последующих рассуждениях предполагается, что скорость реакций перехода на границе фаз так велика, что, несмотря на протекание процесса растворения кристаллов, равновесие между кристаллом и электролитом непосредственно у поверхности электрода практически не нарушается. Это означает, что плотность тока i_p , эквивалентная растворению, мала по сравнению с плотностью токов обмена: $i_{0, M}, i_{0, A} \gg i_p$.

В связи с этим процессы выделения кристаллов не представляют такого интереса, так как в пересыщенном растворе в большинстве случаев образование новых кристаллических зародышей (Ausflockung) происходит значительно быстрее, чем дальнейший рост на имеющейся поверхности кристалла большего размера. Поэтому в последующем вопросы выделения будут затрагиваться лишь тогда, когда вследствие крайне ничтожного пересыщения зародыши образуются очень медленно.

* Заряды X, A и MeX_n не учитываются.

** Величины $+k_M$ и $-k_M$ имеют в уравнении (4. 295) иные значения, чем в (4. 293), так как они являются константами скорости различных процессов.

а) Растворение без образования комплексов

Уже Нойес и Витней⁵⁹³ установили, что во многих случаях скорость растворения зависит только от отвода растворенного вещества путем диффузии через прилежащий диффузионный слой толщиной δ . Полагают, что у поверхности раствор насыщен и величина $c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{A}} = \text{ПР}$ постоянна.

Если в растворе нет постороннего электролита, плотность тока i_p , эквивалентная скорости растворения кристалла, равна

$$i_p = zFD \frac{c_{\text{H}} - \bar{c}}{\delta} \quad (4.296)$$

где c_{H} — концентрация продуктов вблизи поверхности электрода ($c_{\text{H}} = c_{\text{Me}} = c_{\text{A}} = \sqrt{\text{ПР}}$); \bar{c} — концентрация MeA в объеме электролита.

Константа диффузии D характеризует величину амбиполярной диффузии $D = \sqrt{D_{\text{Me}} \cdot D_{\text{A}}}$, так как по принципу электро-нейтральности везде должно иметь место равенство $c_{\text{Me}} = c_{\text{A}}$. Максимальная скорость растворения может быть найдена по уравнению (4.296) при условии $\bar{c} = 0$:

$$i_p = zF \cdot \frac{\sqrt{D_{\text{Me}} \cdot D_{\text{A}} \cdot \text{ПР}}}{\delta} \quad (4.297)$$

В насыщенном растворе с добавкой постороннего электролита или без нее концентрации катионов и анионов должны быть эквивалентны: $c_{\text{Me}} = c_{\text{A}}$. Если в растворе нет постороннего электролита, это условие $c_{\text{Me}} = c_{\text{A}}$ вблизи поверхности электрода должно по принципу электронейтральности сохраняться и во время растворения кристалла, хотя критерием насыщения является только условие $c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{A}} = \text{ПР} = \text{const}$. Поэтому, в соответствии с уравнением (4.292), при растворении разность потенциалов на фазовой границе кристалл/электролит остается неизменной. Однако по уравнению (2.608) внутри диффузионного слоя может появиться значительная разность диффузионных потенциалов ϵ_d . В связи с этим при растворении электрода с покрывающим слоем из MeA должна была бы возникать разность потенциалов $\epsilon - \epsilon_0 = \Delta\epsilon$ (для случая насыщения всего электролита $c_{\text{H}} = \bar{c}$), равная диффузионному потенциалу ϵ_d внутри диффузионного слоя. Изменение этой разности потенциалов возможно только при условии, если покрывающий слой обладает достаточной проводимостью. Для Me_aA_b результат оказывается полностью аналогичным.

В присутствии достаточного количества *постороннего электролита* диффузионные соотношения существенно иные. Здесь катионы Me^{z+} и анионы A^{z-} диффундируют совершенно независимо в соответствии с их индивидуальными константами диффузии D_{Me} и D_A . При $D_{Me} \neq D_A$, несмотря на выполнение условия насыщения $c_{Me} \cdot c_A = \overline{PP} = const$, происходит изменение c_{Me} и c_A (рис. 317).

Так как катионы и анионы образуются в эквивалентных количествах, должно иметь место соотношение

$$\begin{aligned} \frac{i_p}{zF} &= D_{Me} \cdot \frac{c_{Me} - \bar{c}}{\delta} = \\ &= D_A \cdot \frac{c_A - \bar{c}}{\delta} \quad (4.298) \end{aligned}$$

Из этого уравнения при учете произведения растворимости $c_{Me} \cdot c_A = \overline{PP}$ и условия $c_H = \sqrt{\overline{PP}}$ можно получить для разности потенциалов на электроде второго рода выражение

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon &= \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c_{Me}}{c_H} = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left[\frac{\bar{c}}{2\sqrt{\overline{PP}}} \left(1 - \frac{D_A}{D_{Me}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{\bar{c}^2}{4\overline{PP}} \cdot \left(1 - \frac{D_A}{D_{Me}} \right)^2 + \frac{D_A}{D_{Me}}} \right] \quad (4.299) \end{aligned}$$

Разность диффузионных потенциалов ε_d при повышенном содержании в растворе постороннего электролита сильно снижается и потому может не учитываться.

При $\bar{c} = 0$ наблюдается максимальная скорость растворения i_p , и уравнение (4.299) преобразуется в более простое

$$\Delta \varepsilon = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c_{Me}}{c_H} = \frac{RT}{2zF} \cdot \ln \frac{D_A}{D_{Me}} \quad (4.300)$$

Плотность тока i_p , эквивалентная максимальной скорости растворения, сохраняет значение $i_p = zF \cdot \sqrt{D_{Me} D_A \overline{PP} / \delta}$, равное

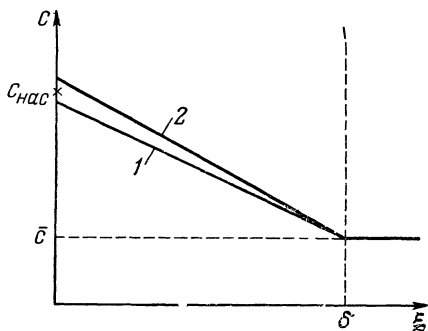


Рис. 317. Зависимость концентрации c_A (1) и c_{Me} (2) в присутствии избытка постороннего электролита при различных константах диффузии ($D_{Me} < D_A$) от расстояния от поверхности электрода (торможение реакции на граничной поверхности отсутствует).

описываемому уравнением (4. 297) для случая отсутствия постороннего электролита.

Эти закономерности пока еще не подтверждены экспериментально.

б) Растворение с образованием комплексов

Диффузионные соотношения значительно усложняются, когда вещество Me_aA_b растворяется с образованием комплексного соединения MeX_n при участии комплексообразователя X^* . Комплексообразователь X должен диффундировать к поверхности электрода, а комплекс MeX_n и анион A^- — от поверхности, так что внутри диффузионного слоя существует распределение концентраций, аналогичное представленному на рис. 318 для растворения труднорастворимой соли серебра с образованием комплекса (по данным Енике и Хауффе⁵⁹⁴⁻⁵⁹⁷).

В соответствии с уравнением (4. 295), непосредственно у поверхности электрода имеет место равновесие $Me_aA_b + an X \rightleftharpoons a MeX_n + b A$. Отсюда концентрацию комплексообразователя на поверхности можно выразить

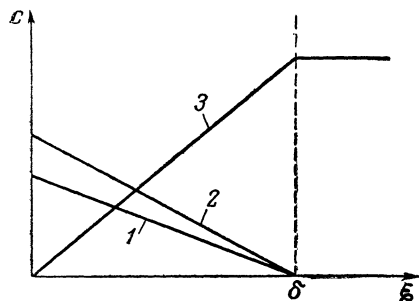


Рис. 318. Схематическое изображение изменения концентраций ионов внутри диффузионного слоя при растворении $AgCl$ в присутствии ионов CN^- (по Енике и Хауффе⁵⁹⁴):

1 — $[Ag(CN)_2]^-$, 2 — $[Cl^-]$, 3 — $[CN^-]$.

$$c_X = \sqrt{\frac{K_M^a}{PP}} \cdot \sqrt[an]{c_M^a c_A^b} \quad (4. 301)$$

где c_M — концентрация комплексного соединения металла MeX_n . При растворении $AgCl$ в присутствии ионов CN^- , т. е. при условии $a = 1$, $b = 1$, $n = 2$

$$[CN^-] = \sqrt{\frac{K_M}{PP}} \cdot \sqrt{[Ag(CN)_2^-] \cdot [Cl^-]} \quad (4. 302)$$

Если K_M^a/PP столь мало, что равновесная концентрация c_X комплексообразователя вблизи поверхности очень мала по сравнению с концентрацией \bar{c}_X в объеме электролита, можно принять $\bar{c}_X - c_X \approx \bar{c}_X$. При этом плотность тока i_p , эквивалентная скорости растворения, принимает максимальное значение:

$$i_p = \frac{z_+}{n} \cdot F \cdot D_X \cdot \frac{\bar{c}_X}{\delta} \quad (4. 303)$$

* Заряды MeX_n и X не должны учитываться.

Енике и Хауффе⁵⁹⁴⁻⁵⁹⁶ показали, что при растворении AgCl, AgBr и AgI в растворе KCN с образованием $[Ag(CN)_2]^-$ величина i_p не зависит от природы растворяемого вещества (AgCl, AgBr, AgI) и от добавок продуктов реакции, так как для этих соединений отношение $K_M/ПР$ достаточно мало*. В этом случае, в соответствии с уравнением (4. 303), величина i_p была пропорциональна концентрации цианида: $i_p = 0,5FD_{CN^-} \cdot \bar{c}_{CN^-}/\delta$.

Во многих других случаях, как, например, при растворении галогенидов серебра в растворах аммиака, тиомочевины, тиосульфата, роданида^{594, 595, 597, 598}, соответствующее отношение $K_M/ПР$ не мало по сравнению с единицей, так что здесь имеют место другие зависимости i_p от концентрации ионов, образующих растворимые комплексы. Эти зависимости находятся в согласии с теорией⁵⁹⁵.

При растворении на фазовой границе, протекающем без всякого торможения**, потенциал электрода второго рода может изменяться в зависимости от скорости растворения. Это является следствием накопления анионов А (Cl^-) (см. рис. 318). При учете констант диффузии D_X , D_A и D_M для $c_X \ll \bar{c}_X$ можно написать (сравни с рис. 321)

$$c_M = \frac{1}{n} \cdot \frac{D_X}{D_M} \cdot \bar{c}_X \quad \text{и} \quad \Delta c_A = c_A - \bar{c}_A = \frac{b}{an} \cdot \frac{D_X}{D_A} \cdot \bar{c}_X \quad (4. 304)$$

так что потенциал оказывается равным потенциалу электрода второго рода с концентрацией анионов $c_A = \Delta c_A + \bar{c}_A$:

$$e_0 = E_0 + \frac{RT}{az_+F} \cdot \ln ПР - \frac{RT}{z_-F} \cdot \ln \left(\frac{b}{an} \cdot \frac{D_X}{D_A} \cdot \bar{c}_X + \bar{c}_A \right) \quad (4. 305)$$

Этот потенциал передает влияние чистой диффузии при торможении растворения. Отклонение от этой величины происходит вследствие торможения реакции перехода процесса растворения на границе фаз. При растворении AgI в KCN при определенной интенсивности перемешивания отклонение составляет, по Енике⁵⁹⁶, всего -2 мв и при прочих равных условиях возрастает в ряду AgBr, AgCl, $Ag_2C_2O_4$, $AgCrO_4$ до -100 мв. Подробнее это явление будет обсуждаться в § 174.

* Величины, найденные В. Енике⁵⁹⁵.

** Большие плотности тока обмена при практически беспрепятственном установлении равновесия $Me_aA_b + anX \rightleftharpoons a MeX_n + bA$ (без указания зарядов).

Из уравнения (4. 305) следует, что при чисто диффузионном торможении потенциал ϵ не зависит от скорости перемешивания и, следовательно, от δ , хотя, в соответствии с уравнением (4. 303), величина i_p зависит от δ .

§ 173. Перенапряжение перехода при растворении ионных кристаллов без образования комплексов

Растворение ионного кристалла в ненасыщенном растворе электролита в отсутствие внешнего тока возможно только в том случае, если концентрация электролита непосредственно у поверхности кристалла ниже концентрации насыщения. При заданном отклонении концентрации от насыщенной величина скорости растворения связана с торможением реакций перехода $\text{Me}^{z+}(\text{MeA}) + aq \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} \cdot aq$ и $\text{A}^{z-}(\text{MeA}) + aq \rightleftharpoons \text{A}^{z-} \cdot aq$ [соответственно α (2б, 3) и β (2б, 3), рис. 316].

При растворении или росте ионного кристалла в отсутствие внешнего тока плотности тока перехода i_M и i_A [см. ур. (4. 290) и (4. 291)] равны между собой по величине, но имеют разные знаки, так как растворение катионов выражается анодным, а анионов — катодным токами. В насыщенном электролите ($c_H = c_{\text{Me}} = c_A$) из-за торможения перехода появляется отклонение (η) потенциала ϵ от ϵ_0 : $\eta = \epsilon - \epsilon_0$, которое зависит от скорости растворения, соответственно от пересыщения.

Эти представления, по Енике^{590, 591}, хорошо поясняются данными рис. 319. На этом рисунке изображены кривые плотность тока — напряжение для чистого торможения перехода ионов через фазовую границу [см. ур. (4. 290) и (4. 291)]. При этом различие между рис. 319а и рис. 319б только количественное. Кривые $1, 1', 1''$ и 1^* описывают переход ионов металла $\text{Me}^{z+}(\text{MeA}) + aq \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} \cdot aq$, а кривые $2, 2', 2'', 2^*$ — переход анионов $\text{A}^{z-}(\text{MeA}) + aq \rightleftharpoons \text{A}^{z-} \cdot aq$. Кривые 1 и 2 соответствуют равновесным концентрациям (концентрациям насыщения) $c_{\text{Me}} = c_A = c_H$. Поэтому обе кривые приводят к одному и тому же равновесному потенциалу ϵ_0 (см. § 171). Если концентрации ионов в электролите ниже, т. е. раствор ненасыщен и $c_{\text{Me}}, c_A < c_H$, кривые сдвигаются ($1'$ и $2'$) [см. ур. (4. 290) и (4. 291)]. Равновесный потенциал сдвигается при этом для ионов металла в отрицательном [см. ур. (4. 292а)], а для анионов — в положительном [см. ур. (4. 292б)] направлении. Этот сдвиг обозначают как перенапряжение $\eta = \epsilon - \epsilon_0$.

Однако при растворении соли в условиях саморастворения должно иметь место соотношение $i_M + i_A = 0$, т. е. $i_M = -i_A =$

$= i_p$. Это условие выполняется в точках пересечения кривых $1'$ и $2'$ и соответственно $1''$ и $2''$. Соответствующая этим точкам плотность тока $i_p = zFv$ является *плотностью тока, эквивалентной скорости растворения* (v — скорость растворения, моль \cdot см $^{-2}$ \cdot сек $^{-1}$).

Если концентрации ионов в электролите равны нулю ($c_{Me} = c_A = 0$), i_M , в соответствии с уравнением (4. 290), переходит

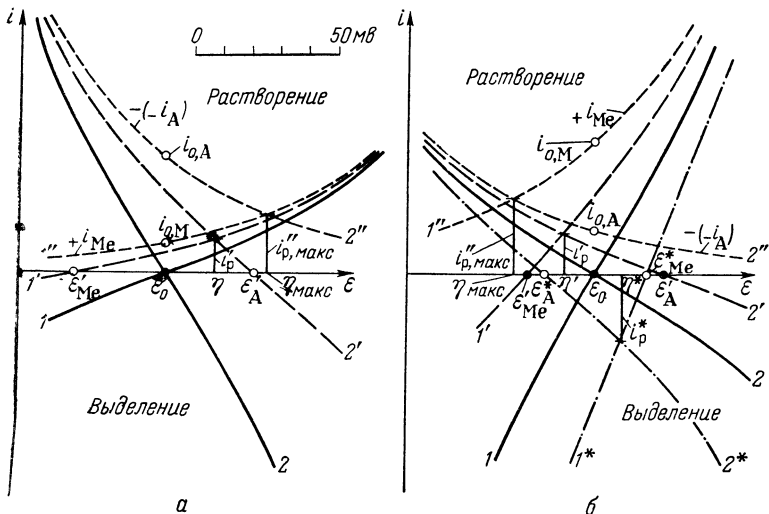


Рис. 319. Кривые плотность тока — напряжение, характеризующие реакции перехода $Me^{2+} + aq \rightleftharpoons Me^{2+} \cdot aq$ ($1, 1', 1''$) и $A^{2-} + aq \rightleftharpoons A^{2-} \cdot aq$ ($2, 2', 2''$) при растворении ионных кристаллов MeA :

a — при $i_{0M} < i_{0, A}$; b — при $i_{0M} > i_{0, A}$; $1, 2 - c = c_H$; $1', 2' - c < c_H$; $1'', 2'' - c = 0$; $1^*, 2^* - c > c_H$.

в плотность тока анодного процесса (кривая $1''$), а i_A , по уравнению (4. 291), — в плотность тока катодного процесса (кривая $2''$). Точка пересечения этих кривых соответствует *максимальной плотности тока растворения* $i_{p, макс}$ и *максимальному перенапряжению* $\eta_{макс}$.

Выделение соли по аналогии с описанным выше можно характеризовать кривыми 1^* и 2^* (рис. 319б). Величина i_p^* является плотностью тока выделения, которой соответствует перенапряжение η^* .

* При этом предполагается, что $D_{Me} = D_A = D$ и что растворению подвергается соль состава MeA . Полученный результат легко распространить на случай Me_aA_b и $D_{Me} \neq D_A$, однако для этого необходим учет влияния добавки постороннего электролита.

Растворение или выделение всегда связано с диффузионным процессом через прилежащий диффузионный слой толщиной δ по уравнению

$$i_p = i_M = -i_A = zF \cdot \frac{D}{\delta} \cdot c_{Me} = zF \cdot \frac{D}{\delta} c_A \quad (4.306)$$

Енике и Хаазе⁵⁹¹, комбинируя уравнение (4.306) с уравнениями (4.290) и (4.291) и учитывая равенство $c_M = c_A$ (условие электронейтральности), вывели соотношение*:

$$zF \cdot \frac{D}{\delta} = \frac{-k_M \cdot k_A \cdot e^{-\frac{2-\alpha_+ - \alpha_-}{RT} zF\varepsilon} - k_M \cdot k_A \cdot e^{\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{RT} zF\varepsilon}}{+k_M \cdot e^{\frac{\alpha_+ zF}{RT} \varepsilon} - k_A \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_-) zF}{RT} \varepsilon}} \quad (4.307)$$

Введением плотностей тока обмена

$$i_{0, M} = +k_M \cdot e^{\frac{\alpha_+ zF}{RT} \varepsilon_0} = -k_M \cdot c_H \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_+) zF}{RT} \varepsilon_0} \quad (4.308a)$$

и

$$i_{0, A} = -k_A \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_-) zF}{RT} \varepsilon_0} = +k_A \cdot c_H \cdot e^{\frac{\alpha_- zF}{RT} \varepsilon_0} \quad (4.308b)$$

уравнение (4.307) можно, по Енике, преобразовать в уравнение

$$\frac{D}{\delta} = \frac{1}{zFc_H} \cdot \frac{e^{\frac{zF}{RT} \eta} - e^{-\frac{zF}{RT} \eta}}{\frac{1}{i_{0, M}} \cdot e^{-\frac{\alpha_+ zF}{RT} \eta} - \frac{1}{i_{0, A}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha_-) zF}{RT} \eta}} \quad (4.309)$$

Зависимость плотности тока растворения $i_p = i_M = -i_A$ от перенапряжения η можно получить из уравнений (4.290) и (4.291):

$$i_p = \frac{e^{\frac{zF}{RT} \eta} - e^{-\frac{zF}{RT} \eta}}{\frac{1}{i_{0, M}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha_+) zF}{RT} \eta} - \frac{1}{i_{0, A}} \cdot e^{-\frac{\alpha_- zF}{RT} \eta}} \quad (4.310)$$

Отношение концентраций c/c_H вытекает из уравнений (4.306), (4.309) и (4.310):

$$\frac{c}{c_H} = e^{-\frac{zF}{RT} \eta} \cdot \frac{1 - \frac{i_{0, M}}{i_{0, A}} \cdot e^{\frac{1-\alpha_- + \alpha_+}{RT} zF\eta}}{1 - \frac{i_{0, M}}{i_{0, A}} \cdot e^{-\frac{1-\alpha_+ + \alpha_-}{RT} zF\eta}} \quad (4.311)$$

При $c/c_H = 0$ в уравнении (4. 311) или $D/\delta \rightarrow \infty$ [в ур. (4. 309)] получается максимальная плотность тока растворения $i_{p, \text{макс}}$ при максимальном перенапряжении $\eta_0 = \eta_{\text{макс}}$

$$\eta_{\text{макс}} = \eta_0 = \frac{RT}{(1 - \alpha_- + \alpha_+) zF} \cdot \ln \frac{i_{0, A}}{i_{0, M}} \quad (4. 312)$$

что в более простой форме приведено также у Енике⁵⁹¹. Соответствующая максимальная плотность тока растворения при $c/c_H = 0$ равна

$$i_{p, \text{макс}} = i_{0, A}^{1 - \alpha_- + \alpha_+} \cdot i_{0, M}^{1 - \alpha_- + \alpha_+} \quad (4. 313)$$

Для $\alpha_+ = \alpha_- = 0,5$ уравнение (4. 313) упрощается:

$$i_{p, \text{макс}} = \sqrt{i_{0, A} \cdot i_{0, M}} \quad (4. 314)$$

Кривые 1" и 2" на рис. 319а, б относятся к случаю максимальной скорости растворения ($i_{p, \text{макс}}$), а i_{M}^+ и i_{A}^- представляют собой плотности токов отдельных процессов растворения.

Из уравнений (4. 312) и (4. 310) можно сделать вывод, что отклонение η потенциала ε от равновесного значения ε_0 зависит от отношения $i_{0, A}/i_{0, M}$ плотностей токов обмена. Перенапряжение положительно, если $i_{0, A} > i_{0, M}$ (рис. 319а), и отрицательно, если $i_{0, M} > i_{0, A}$ (рис. 319б). При $i_{0, M} = i_{0, A}$ для всех скоростей растворения и выделения $\eta = 0$.

При условии $c/c_H \rightarrow \infty$ можно получить выражение для предельного значения перенапряжения η_∞ также и для выделения из пересыщенного раствора ($c/c_H > 1$):

$$\eta_\infty = \frac{RT}{(1 - \alpha_+ + \alpha_-) zF} \cdot \ln \frac{i_{0, A}}{i_{0, M}} \quad (4. 315)$$

Этому значению соответствует бесконечно быстрое выделение $i_p = -\infty$. Из уравнения (4. 315) следует также, что при одинаковом отношении $i_{0, A}/i_{0, M}$ знак перенапряжения выделения противоположен знаку перенапряжения растворения. Это видно из данных рис. 319б. Перенапряжение может иметь значение, лежащее только между η_0 и η_∞ , так как только в этой области перенапряжений величины c/c_H , в соответствии с уравнением (4. 311), положительны*.

* Отрицательные концентрации не имеют физического смысла. Поэтому уравнения (4. 310) и (4. 309) также могут применяться только в этой области перенапряжений между η_0 и η_∞ , хотя математически уравнение (4. 310) могло бы дать реальные скорости растворения ($i_p > 0$) или выделения ($i_p < 0$) также для других перенапряжений.

Для низких перенапряжений $\eta \ll RT/zF$ получают соотношение

$$\left(\frac{d\eta}{di_p} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{2zF} \cdot \left(\frac{1}{i_{0, M}} - \frac{1}{i_{0, A}} \right) \quad (4. 316)$$

и

$$\frac{d\eta}{d(1/\delta)} = F \cdot D \cdot c_H \cdot \frac{RT}{2F} \cdot \left(\frac{1}{i_{0, M}} - \frac{1}{i_{0, A}} \right) \quad (4. 317)$$

Отсюда также следует, что при $i_{0, M} = i_{0, A}$ перенапряжение становится равным нулю.

Экспериментальное подтверждение этих уравнений для растворения ионных кристаллов без комплексообразования пока еще отсутствует, в отличие от растворения с образованием комплексов (§ 174) при условии, что скорость реакции на фазовой границе мала по сравнению со скоростью диффузии.

§ 174. Перенапряжение перехода при растворении ионных кристаллов с образованием комплексов

При растворении ионного кристалла с образованием комплексов ионов металлов * проявляются два предельных случая, которые нужно рассматривать отдельно. В первом случае *скорость растворения* на границе фаз так велика по сравнению со скоростью диффузии, что даже, если принять достаточно низкую константу равновесия по уравнению (4. 301), раствор вблизи поверхности электрода, в соответствии с данными рис. 318, сильно обедняется комплексообразователем.

Во втором случае скорость растворения так мала, что практически никакого обеднения не наблюдается. Тогда справедливы те же закономерности, что и в § 173.

а) Быстрые реакции растворения

Для обеих реакций перехода * $Me^{z+} + n X \rightleftharpoons MeX_n$ и $A^{z-} (MeA) + aq \rightleftharpoons A^{z-} \cdot aq$ справедливы уравнения (4. 294) и (4. 291). Можно принять, что концентрация комплексообразователя c_X вблизи поверхности электрода мала по сравнению с \bar{c}_X в объеме электролита. Тогда скорость растворения ионного кристалла стехиометрического состава Me_aA_b , растворяющегося с образованием ионов MeX_n , с достаточно хорошим приближением можно вычислить по уравнению

$$v = \frac{i_p}{az_+ \cdot F} = \frac{i_p}{bz_- \cdot F} = \frac{1}{an} \cdot D_X \cdot \frac{\bar{c}_X}{\delta} = \frac{1}{a} \cdot D_M \frac{c_M}{\delta} = \frac{1}{b} D_A \frac{c_A}{\delta} \quad (4. 318)$$

* Случай образования комплексов анионов встречается реже. Этот случай можно рассматривать аналогичным образом.

Здесь c_M и c_A — концентрации комплекса и аниона вблизи поверхности, причем предполагается, что электролит вне диффузионного слоя не содержит MeX_n и A , т. е. $\bar{c}_M \ll c_M$, $\bar{c}_A \ll c_A$.

Предполагается также, что константа диссоциации комплекса имеет столь низкое значение, что равновесная концентрация $c_{0,X}$ очень мала по сравнению с \bar{c}_X в объеме электролита. Для концентраций комплекса и аниона непосредственно вблизи по-

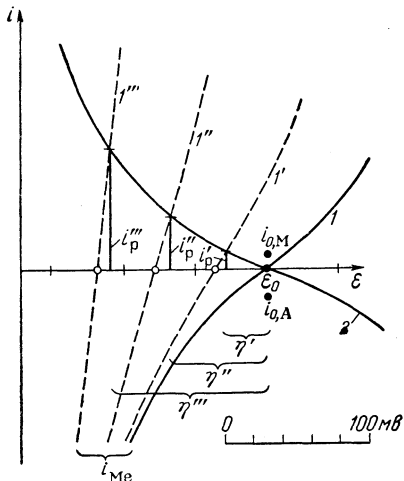


Рис. 320. Кривые плотность тока — напряжение, отражающие реакции перехода $Me^{2+} (MeA) + n X \rightleftharpoons MeX_n + A$ (кривые 1, 1', 1'', 1'''' при $c_M = const$ и различных c_X) и $A^{z-} + aq \rightleftharpoons A^{z-} \cdot aq$ (кривые 2 — для i_A) при растворении ионных кристаллов MeA в присутствии комплексообразователя X при $c_A = const$: 1, 2 — насыщенный раствор; 1 — $c_X = c_0, X$; 1' — $4c_0, X$; 1'' — $20c_0, X$; 1'''' — $100c_0, X$.

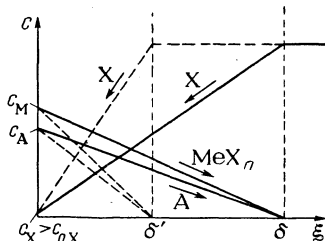


Рис. 321. Схематическое изображение изменения концентраций ионов внутри диффузионного слоя при диффузии MeX_n , A и X у поверхности электрода.

верхности электрода справедливы выражения:

$$c_M = \frac{1}{n} \cdot \frac{D_X}{D_M} \cdot \bar{c}_X \quad (4.319a)$$

и

$$c_A = \frac{b}{an} \cdot \frac{D_X}{D_A} \cdot \bar{c}_X \quad (4.319b)$$

Растворение может происходить только в том случае, если концентрация комплексообразователя c_X непосредственно у поверхности больше, чем равновесная концентрация $c_{0,X}$, определяемая соотношением

$$c_{0,X} = \sqrt[n]{Kc_M^a \cdot c_A^b}$$

При незначительном изменении c_X по сравнению с \bar{c}_X , т. е. при условии, что это изменение существенно не влияет на

разность концентраций $\Delta c_X = \bar{c}_X - c_X$, скорость растворения на фазовой границе может очень сильно изменяться, так как значение c_X может измениться во много раз, несмотря на ничтожное изменение по абсолютной величине. Рис. 320 и 321 поясняют такое влияние.

Если по уравнению (4. 319б) определить c_A (рис. 321), то по (4. 291) можно также определить кривую ток — напряжение (кривая 2 на рис. 320), которая оказывается почти не зависимой от c_X . Кривая плотность тока — напряжение для растворения металла (кривая 1 на рис. 320), в соответствии с уравнением (4. 294), несмотря на постоянство c_M , сдвигается с ростом c_X . Соответствующие плотности тока растворения i_p' , i_p'' и i_p''' при $c_X < c_X' < c_X'' < c_X'''$ определяются через градиенты концентраций по уравнению (4. 318).

Из данных рис. 320 следует, что при этом перенапряжение может быть только отрицательным, и что зависимость перенапряжения от скорости растворения определяется только кривой плотность тока — напряжение для процесса $A^{z-}(\text{MeA}) \rightleftharpoons A^{z-}\text{aq}$ по уравнению (4. 291), как это было показано Енике и Хаазе⁵⁹¹.

$$i_p = -k_A \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_-)z_- \cdot F}{RT} \varepsilon} - k_A \cdot c_A \cdot e^{\frac{\alpha_- \cdot z_- \cdot F}{RT} \varepsilon} =$$

$$= i_{0,A} \cdot \left[e^{-\frac{(1-\alpha_-)z_- \cdot F}{RT} \eta} - e^{\frac{\alpha_- \cdot z_- \cdot F}{RT} \eta} \right] \quad (4. 320)$$

Таким образом, из данных измерения перенапряжения в зависимости от скорости растворения можно непосредственно получить кривые плотность тока — напряжение для растворения анионов.

Для низких перенапряжений получают выражение

$$\left(\frac{d\eta}{di_p} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{z_- \cdot F} \cdot \frac{1}{i_{0,A}} \quad (4. 321)$$

Так как $i_p = (b/an) z_- \cdot FD_X \cdot \bar{c}_X / \delta$, для постоянной концентрации комплексообразователя \bar{c}_X можно вывести уравнение, учитывающее зависимость перенапряжения от перемешивания

$$\frac{d\eta}{d(1/\delta)} = \frac{b}{an} \cdot FD_X \bar{c}_X \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{i_{0,A}} \quad (4. 322)$$

Для растворения AgCl в растворе KCN с образованием $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ Енике⁵⁹⁰, в соответствии с данными рис. 320 и 321, действительно

определил катодное перенапряжение η от -40 до -90 мв по отношению к равновесному потенциалу электрода Ag/AgCl, который определяется концентрацией ионов Cl^- непосредственно вблизи поверхности электрода. Концентрация Cl^- рассчитывалась на основе рассмотрения диффузионных явлений (рис. 318 и 321). На рис. 322 показана зависимость потенциала ε_h (не перенапряжения η !) от скорости растворения, выраженной через эквивалентную ей плотность тока i_p . Измеренное значение $i_p = -i_{\text{Cl}}$ примерно равно катодной составляющей внешней плотности тока

$$i_- = k_{\text{Cl}} \cdot e^{-(1-\alpha_-)z_- \cdot F\varepsilon/RT}$$

[ур. (4. 291) и (4. 320)], которая должна подчиняться уравнению Тафеля*. На рис. 322 обозначены (точки 1 и 2) измеренные значения $i_p (= -i_{\text{Cl}})$. Точки 3 и 4 — катодные составляющие внешнего тока i_- , исправленные по уравнению (2. 42)

$$i_- = \frac{i_{\text{Cl}}}{1 - e^{\frac{F}{RT} \eta}} \quad (4. 323)$$

которые очень хорошо ложатся на тафелевскую прямую (5). Коэффициент перехода катодной реакции можно определить из наклона прямой: $1 - \alpha_- = 0,72$. На появление подробно описанного здесь торможения перехода обратили внимание уже Фианда и Нагель⁵⁹⁹.

При растворении AgBr и AgI в растворе KCN, по Енике^{591, 596}, появляются существенно более низкие перенапряжения, которые приводят к плотностям тока обмена порядка $a \cdot \text{см}^{-2}$. Кривые $\eta = f(1/\delta)$ показывают (см. рис. 324) перенапряжение на AgBr и AgCl при растворении в растворе тиосульфата (по данным Енике и Хаазе⁵⁹¹). Плотность тока обмена этих реакций можно

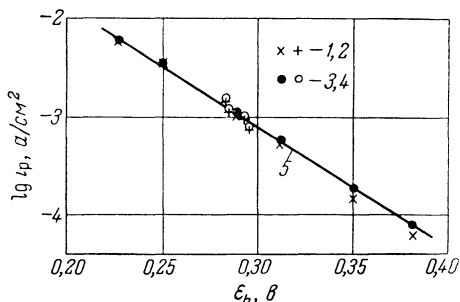


Рис. 322. Зависимость потенциала ε_h электрода Ag/AgCl в растворе, содержащем KCN, при 20°C от скорости реакции растворения $\text{AgCl} + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Cl}^-$, выраженной в единицах плотности тока i_p (по Енике⁵⁹⁰):

1, 2 — измеренные значения $i_p (= -i_{\text{Cl}})$ при изменении концентрации CN^- и скорости перемешивания раствора соответственно, 3, 4 — исправленные по уравнению (2. 42) значения i_- для тех же условий соответственно; 5 — тафелевская прямая для $\eta = 81$ мв; $1 - \alpha = 0,72$.

* Согласно неопубликованным данным В. Енике, эта закономерность должна соответствовать растворению $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, так как по новейшим исследованиям промежуточно образуется $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

рассчитать по уравнению (4. 322): $i_{0, A} = 64 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ (для AgBr) и $43 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ (для AgCl). Растворение $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и Ag_2CrO_4 в растворе KCN протекает при довольно высоком перенапряжении^{5,6}.

б) Медленные реакции растворения

Для замедленных по сравнению с процессом диффузии реакций растворения можно в предельном случае принять $c_X = \bar{c}_X$, так как для медленного растворения $\Delta c_X = \bar{c}_X - c_X \ll c_X$ (рис. 323). Соответственно концентрации c_M и c_A для реакции,

протекающей по стехиометрическому уравнению $\text{Me}_a\text{A}_b + a n \text{X} \rightarrow a \text{MeX}_n + b \text{A}$, при диффузии через прилежащий слой δ определяются скоростью растворения i_p :

$$c_M = \frac{a}{b} \cdot \frac{D_A}{D_M} c_A = \frac{1}{n} \cdot \frac{D_X}{D_M} \times \\ \times (\bar{c}_X - c_X) = \frac{i_p}{z_+ \cdot F} \cdot \frac{\delta}{D_M} \quad (4. 324)$$

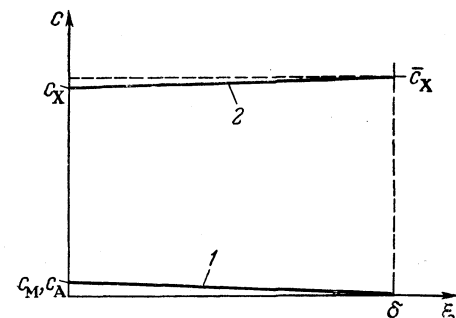


Рис. 323. Схематическое изображение изменения концентрации в диффузионном слое при медленном растворении ионного кристалла с образованием комплекса MeX_n :

1 — MeX_n и A; 2 — X.

c_X принимают не зависящей от i_p , а c_M — пропорциональной i_p . Отсюда уравнение (4. 294) принимает вид (4. 290). В уравнении (4. 291) c_A нужно считать пропорциональной i_p .

Следовательно, в этом случае скорость растворения, перенапряжение и концентрация определяются соотношениями, аналогичными уравнениям (4. 309) — (4. 317), справедливым для растворения без образования комплексов. Для равновесного потенциала нужно принять

$$e_0 = E_0 + \frac{RT}{(z_+ + z_-) F} \cdot \ln \left(\text{Pr}^{1/b} K \frac{a}{b} \cdot \frac{D_A}{D_M} \right) - \frac{nRT}{(z_+ + z_-) F} \cdot \ln \bar{c}_X \quad (4. 325)$$

и для плотностей тока обмена

$$i_{0, M} = + k_M \bar{c}_X^{n-m} \cdot e^{-\frac{\alpha_+ \cdot z_+ \cdot F}{RT} e_0} \quad (4. 326a)$$

и

$$i_{0,A} = -k_A \cdot e^{-\frac{(1-\alpha_-)z_- \cdot F}{RT}} \varepsilon_0 \quad (4.326б)$$

Для объяснения процесса растворения с помощью кривых плотность тока — напряжение нужно также применить данные рис. 319. При этом возможны два случая: $\eta > 0$ или $\eta < 0$, которым соответствуют условия $i_{0,A}/i_{0,M} > 1$ или < 1 [см. ур. (4.312)].

Первый случай ($\eta > 0$) наблюдали Енике и Хаазе⁵⁹¹ на примере растворения AgCNS в растворе роданида. На рис. 324 показана зависимость перенапряжения η от обратной величины толщины диффузионного слоя ($1/\delta$), выражаемая уравнением (4.309). Увеличение $1/\delta$ означает рост скорости растворения.

Кривые 1 и 2 относятся к быстрым реакциям растворения (см. § 174а). Кривая 3, напротив, соответствует медленной реакции, для которой $i_{0,A} > i_{0,M}$. Из наклона кривой 3 при $\eta \approx 0$ и максимальном значении $\eta_{\text{макс}}$ можно с помощью уравнений (4.316) и (4.312) определить плотности тока обмена $i_{0,A}$ и $i_{0,M}$, которые имеют значения $5\text{--}10 \text{ ма} \times \times \text{ см}^{-2}$.

Известные экспериментальные данные хорошо объясняются электрохимической теорией процесса растворения ионного кристалла. Эти рассуждения следовало бы также распространить на построение и распад решетки из ад-катионов и ад-анионов, которые, как и в случае свободной поверхности металла, могут привести к перенапряжению кристаллизации.

При исследовании реакции взаимодействия серебра с Br_2 с образованием AgBr Енике⁵⁸³ получил тафельскую кривую перенапряжения. Однако из-за установления смешанного потенциала, характеризующего два процесса: $\text{Ag} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + e^-$ и $1/2\text{Br}_2 + e^- \rightarrow \text{Br}^-$, трудно вывести соответствующие соотношения.

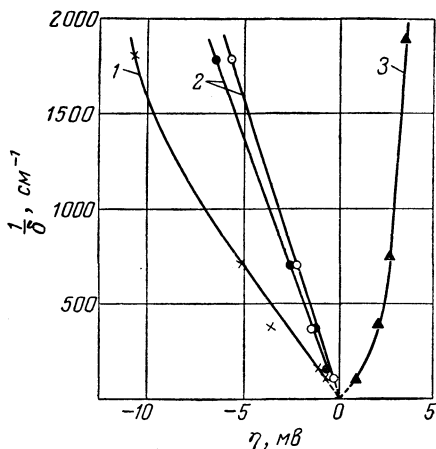


Рис. 324. Зависимость перенапряжения от обратной величины толщины диффузионного слоя для реакций растворения, протекающих при 20°C с различными скоростями (по Енике⁵⁹⁰):

Быстрые реакции: 1 — растворение AgCl в $0,0162\text{M}$ растворе тиосульфата; 2 — растворение AgBr в $0,0162\text{M}$ растворе тиосульфата.

Медленная реакция: 3 — растворение AgCNS в $0,400\text{M}$ растворе роданида.

в) Реакции превращения покрывающих слоев

В растворе иодида AgCl и AgBr превращаются в AgI , а в растворе бромиды AgCl превращаются в AgBr , причем скорость этих превращений определяется диффузией соответственно ионов I^- и Br^- . Енике^{591, 597} исследовал кинетику этого процесса методом измерения кривых потенциал — время. При этом в большинстве случаев прочные первичные слои превращались в значительно более рыхлые слои. На основании анализа задержек на кривых потенциал — время было сделано заключение о промежуточном образовании смешанных кристаллов $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$, $\text{Ag}(\text{Br}, \text{I})$, $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{I})$, что известно и из других данных. Для реакции галогенида серебра с KCNS удалось установить образование твердого AgCNS в качестве промежуточного продукта.

Эти реакции превращения рассмотрены Енике и Хаазе⁵⁹¹ также на основе электрохимических представлений. При взаимодействии $\text{MeX} + \text{Y}^- \cdot \text{aq} \rightarrow \text{MeY} + \text{X}^- \cdot \text{aq}$ протекают две реакции перехода: $\text{X}_{\text{соль}}^- \rightarrow \text{X}^- \cdot \text{aq}$ и $\text{Y}^- \cdot \text{aq} \rightarrow \text{Y}_{\text{соль}}^-$, для которых зависимость составляющих плотностей токов i_{X} и i_{Y} от потенциала и перенапряжения аналогична описываемой уравнением (4. 291). В отсутствие внешнего тока $i_{\text{X}} + i_{\text{Y}} = 0$ превращение происходит с определенным перенапряжением η . При этом скорость процесса v снова тормозится диффузией $\text{Y}^- \cdot \text{aq}$ к поверхности и диффузией $\text{X}^- \cdot \text{aq}$ от поверхности. Если скорость определяется диффузией к поверхности, то η , по Енике и Хаазе⁵⁹¹, всегда отрицательно, а в противоположном случае — всегда положительно.

В согласии с этим перенапряжение реакции $\text{AgCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + \text{Cl}^-$ имеет отрицательный знак, а перенапряжение реакций $\text{AgBr} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl}) + \text{Br}^-$, $\text{AgI} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{I}, \text{Br}) + \text{I}^-$ и $\text{AgI} + \text{CNS}^- \rightarrow \text{AgCNS} + \text{I}^-$ — положительный знак. При протекании этих реакций должны, конечно, также проявляться диффузионные процессы в кристаллах, если не происходит растворения без образования комплексов (§ 173) и выделения твердых продуктов реакции в непосредственной близости от образовавшегося зародыша. Описанные реакции пока еще не получили достаточного объяснения. Однако, благодаря данным Енике⁵⁹¹ по определению перенапряжения, оказалось возможным подтвердить тот факт, что в этом случае речь идет об электрохимических процессах.

При электрохимическом восстановлении беспористого слоя AgCl (катодным током), по данным Енике, Тишера и Геришера⁵⁸⁹, в слое вскоре образуются поры. Очевидно, восстановление сначала

происходит на границах зерен. При этом, так же как и во время образования AgCl , Енике, Тишером и Геришером⁵⁸³ были сделаны интересные наблюдения.

§ 175. Нестехиометрические электроды с покрывающими слоями

а) Теория установления потенциала

При выведении выражений для потенциала электрода второго рода, а также при рассмотрении соответствующих вопросов в § 169—174 предполагалось, что покрывающие слои имеют стехиометрический состав, который не изменяется. Для многих веществ стехиометрические соотношения действительно достаточно хорошо выполняются, т. е. в пределах данной гомогенной фазы состав мало изменяется (от MeA_n до $\text{MeA}_{n+\Delta n}$ при $\Delta n \ll n$). Однако имеется также много веществ, состав которых может непрерывно изменяться в широких пределах без образования новой фазы. Эти окислы и представляют практический интерес как покрывающие слои. В качестве таковых можно назвать, например, окислы марганца [$\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH})$], окислы никеля [$\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{NiO}(\text{OH})$] или окислы железа ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Использованный в § 23 метод выведения выражения для потенциала электрода с покрывающим слоем (электрода второго рода) правомерен тогда, когда валентность ионов металла Me^{z+} в электролите точно равна валентности z металла в покрывающем слое. Однако уравнение для электродного потенциала можно термодинамически вывести и тогда, когда это условие не выполняется. При этом целесообразно одновременно рассмотреть случай, когда величина n вещества MeA_n может изменяться в широких пределах без образования новой фазы.

Кроме того, нужно разобратить вопрос о потенциале электрода с покрывающим слоем, для которого в равновесии с электролитом находятся только ионы металла или только анионы покрывающего слоя. При этом необходимо также рассмотреть случай, когда покрывающий слой (который при этом должен обязательно обладать электронной проводимостью) находится на некотором электронном проводнике (постороннем металле, полупроводнике), с которым вещество покрывающего слоя не вступает ни в какую реакцию, а может только обмениваться электронами. Этот последний случай является наипростейшим и его следует рассмотреть в первую очередь подобно тому, как это было сделано Феттером^{600, 601}.

Нестехиометрический покрывающий слой на постороннем металле, обладающий электронной проводимостью, в условиях равновесия между анионами слоя и электролитом. Этому случаю соответствует схема фаз на рис. 325. Разность потенциалов между посторонним металлом и покрывающим слоем устанавливается такой, чтобы электрохимические потенциалы электронов (потенциал Ферми) $\eta_e = \mu_e - F\phi$ в обеих фазах были одинаковы. Отсюда следует, что $\varepsilon_{1,2} = \phi_1 - \phi_2 = (\mu_1 - \mu_2)/F$. Разность потенциалов $\varepsilon_{2,3} = \phi_2 - \phi_3$ между покрывающим слоем и электролитом определяется термодинамически из условия анионного равновесия. При этом для анионов покрывающего слоя существуют различные

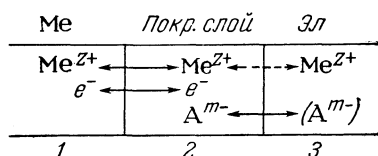
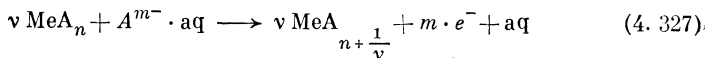


Рис. 325. Фазовая схема электрода с покрывающим слоем с электронной проводимостью на постороннем металле в условиях анионного равновесия (обмен ионов металла полностью подавлен).

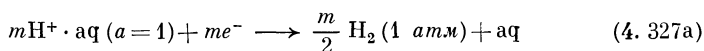
Если в основе установления обеих разностей потенциалов $\varepsilon_{1,2}$ и $\varepsilon_{2,3}$ лежат обратимые процессы, электрод с покрывающим слоем должен принять обратимый потенциал (относительно электрода сравнения), который может быть рассчитан термодинамически.

Анодный ток, протекающий через описанный электрод с покрывающим слоем (рис. 325), вызывает (в суммарном процессе) введение в покрывающий слой атомов А (не ионов A^{m-}), благодаря чему повышается средняя валентность z ионов металла и изменяется стехиометрия вещества покрывающего слоя $MeA_{z/m} = MeA_n$ ($n = z/m$). Если через ν молей вещества MeA_n покрывающего слоя пропустить mF кулонов электричества, то это приведет к протеканию следующей электродной реакции:

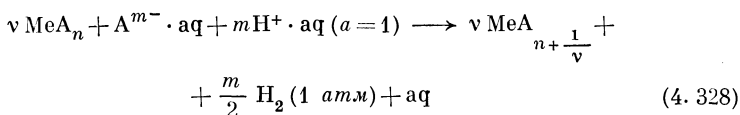


* Другие примеры: OH⁻ (покрывающий слой) + H⁺ · aq ⇌ H₂O × aq; S²⁻ (покрывающий слой) + H⁺ · aq ⇌ HS⁻ · aq; с изменением степени окисления: Cl⁻ (покрывающий слой) + 4H₂O · aq ⇌ ClO₄⁻ · aq + 8H⁺ · aq + 8e⁻ (экспериментально, по-видимому, не осуществляется).

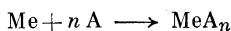
Тогда в ячейке, составленной из рассматриваемого электрода с покрывающим слоем и нормального водородного электрода с суммарной электродной реакцией



будет протекать реакция



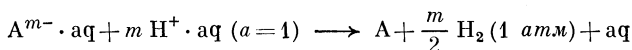
Электродный потенциал электрода с покрывающим слоем равен $\varepsilon = +\Delta G/mF$ *. Величина ΔG этой реакции может быть выражена через изобарный потенциал $\Delta G(n)$ образования вещества MeA_n из элементов:



Величина $\Delta G(n)$ является функцией стехиометрического состава n вещества покрывающего слоя. Можно записать:

$$\Delta G = \nu \left[\Delta G \left(n + \frac{1}{\nu} \right) - \Delta G(n) \right] + \Delta G_A \quad (4.329)$$

где ΔG_A — изобарный потенциал реакции, протекающей в ячейке, составленной из электрода A/A^{m-} и нормального водородного электрода



Отсюда следует, что электродный потенциал $\varepsilon_A = +\Delta G_A/mF$ электрода A/A^{m-} выражается следующим образом:

$$\varepsilon_A = E_A - \frac{RT}{mF} \cdot \ln a_{\text{A}^{m-}} \quad (4.330)$$

где $a_A = 1$. Электродный потенциал электрода с покрывающим слоем может быть найден как предельное значение

$$\varepsilon = \frac{1}{mF} \cdot \frac{d \Delta G(n)}{dn} + \varepsilon_A \quad (4.331)$$

Для окисного покрывающего слоя, характеризуемого равновесием O^{2-} (покрывающий слой) $+ 2\text{H}^+ \cdot \text{aq} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ на

* Относительно знака перед ΔG в этом уравнении см. § 11.

фазовой границе покрывающий слой/электролит, ε_A является потенциалом кислородного электрода при давлении O_2 1 атм:

$$\varepsilon_{O_2} = E_{O_2} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

Поэтому для электрода с окисным покрывающим слоем при $m = 2$ можно записать

$$\varepsilon = \frac{1}{2F} \cdot \frac{d \Delta G(n)}{dn} + E_{O_2} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} \quad (4.332)$$

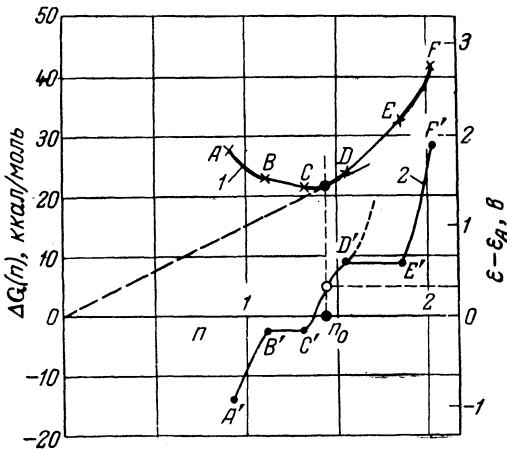


Рис. 326. Зависимость изобарно-изотермического потенциала (1) образования вещества покрывающего слоя MeA_n из элементов по реакции $Me + nA \rightarrow MeA_n$ и электродного потенциала покрывающего слоя с электронной проводимостью на постороннем металле в условиях равновесия между анионами слоя и электролитом при $m = 2$ от изменения степени окисления.

ния достигнута верхняя граница n_B области существования данной фазы, при дальнейшем окислении образуется новая фаза, в которой состав вещества определяется нижней границей n_C возможного существования ближайшей гомогенной фазы, характеризующейся большим числом n . Вещества MeA_{n_B} и MeA_{n_C} находятся в термодинамическом равновесии. То же справедливо для перехода $D \rightarrow E$. Для любого из этих гетерогенных составов потенциал не зависит от количественного соотношения обеих фаз и потому не зависит от средней степени окисления n . Это видно из данных

где E_{O_2} — нормальный потенциал, имеющий значение $+1,227$ в (§ 154).

Таким образом, величина $(1/2F) \cdot d \Delta G(n)/dn$ означает электродный потенциал окисного электрода по отношению к кислородному электроду в том же растворе. В определенных условиях окисел и электролит могут обмениваться только ионами H^+ .

На рис. 326 схематически представлена функция $\Delta G(n)$ для трех областей гомогенности AB , CD и EF нестехиометрических фаз. Участки $A'B'$, $C'D'$ и $E'F'$ показывают изменение производных $d \Delta G(n)/dn$ с изменением величины n , т. е. электродного потенциала ε [см. ур. (4.331)].

Когда в процессе окисления

рис. 326 (участки $B'C'$ и $D'E'$). В этом случае для значения потенциала ε можно на основании уравнений (4. 331) и (4. 332) записать:

$$\varepsilon = \frac{1}{mF} \cdot \frac{\Delta G (n_2) - \Delta G (n_1)}{n_2 - n_1} + \varepsilon_A \quad (4. 331a)$$

$$\varepsilon_A = E_A - \frac{RT}{mF} \cdot \ln a_{A^{m-}}$$

и, соответственно, для окисного электрода при $m = 2$ (ионы O^{2-}):

$$\varepsilon = \frac{1}{2F} \cdot \frac{\Delta G (n_2) - \Delta G (n_1)}{n_2 - n_1} + E_{O_2} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} \quad (4. 332a)$$

Нестехиометрический покрывающий слой на постороннем металле (полупроводнике с электронной проводимостью), обладающий электронной проводимостью, в условиях равновесия между катионами слоя и электролитом. Этому случаю соответствует фазовая схема рис. 327. Покрывающий слой находится в электронном равновесии с посторонним металлом или электропроводным полупроводником, с которыми вещество покрывающего слоя не вступает ни в какие реакции. Разность потенциалов между покрывающим слоем и электролитом определяется равновесием Me^{z+} (покрывающий слой) $\rightleftharpoons Me^{z+} \cdot aq$. Обмен с участием анионов и возможных ионов металла другой валентности z' на фазовой границе покрывающий слой/электролит полностью подавлен*.

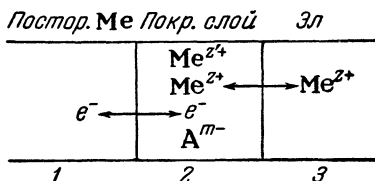


Рис. 327. Фазовая схема электрода с покрывающим слоем с электронной проводимостью на постороннем металле в условиях катионного равновесия (обмен анионов и возможных ионов металла другой валентности полностью подавлен).

Анодный ток вызывает в этом случае (в суммарном процессе) обратимую отдачу атомов металла ($Me = Me^{z+} + ze^-$) покрывающему слою с одновременным повышением средней валентности вещества слоя. В соответствии с выводом Феттера^{600, 601} выражение для электродного потенциала ε имеет в этом случае следующий вид:

$$\varepsilon = \frac{n}{zF} \cdot \frac{d \Delta G (n)}{dn} - \frac{1}{zF} \cdot \Delta G (n) + \varepsilon_{Me} \quad (4. 333)$$

причем

$$\varepsilon_{Me} = E_{Me} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{Me^{z+}}$$

* Например, ионы Mn^{4+} ($z = 4$) наряду с ионами Mn^{2+} ($z = 2$) в случае двуокиси марганца.

где ε_{Me} — электродный потенциал активного электрода Me/Me^{z+} ; E_{Me} — нормальный потенциал.

Для случая, когда достигнута величина n_1 , ограничивающая область существования гомогенной фазы, образуется новая фаза со степенью окисления n_2 . Здесь электродный потенциал вновь не зависит от количественного соотношения обеих фаз до тех пор, пока одна из фаз полностью не исчезнет. Электродный потенциал можно выразить следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{n_1}{zF} \cdot \frac{\Delta G(n_2) - \Delta G(n_1)}{n_2 - n_1} - \frac{1}{zF} \cdot \Delta G(n_1) + \varepsilon_{\text{Me}} = \\ &= \frac{n_2}{zF} \cdot \frac{\Delta G(n_2) - \Delta G(n_1)}{n_2 - n_1} - \frac{1}{zF} \cdot \Delta G(n_2) + \varepsilon_{\text{Me}} \quad (4.333a) \\ \varepsilon_{\text{Me}} &= E_{\text{Me}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{z+}} \end{aligned}$$

В равновесии ионов металла на фазовой границе покрывающий слой/электролит могут участвовать и комплексно связанные ионы металла или даже анионы, содержащие атомы этих металлов. Так, для двуокиси марганца принципиально возможно равновесие Mn^{4+} (покрывающий слой) + $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- \cdot \text{aq} + 8\text{H}^+ \cdot \text{aq} + 3e^-$ (покрывающий слой).

Здесь ε_{Me} представлял бы собой потенциал электрода Mn/MnO_4^- :

$$\varepsilon_{\text{Me}} = E_{\text{Mn}/\text{MnO}_4^-} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{MnO}_4^-} + \frac{8RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+}$$

Нестехиометрический покрывающий слой на постороннем металле (полупроводнике с электронной проводимостью), обладающий электронной проводимостью, в условиях равновесия с электролитом. Если имеют место как катионное ($\text{Me}^{z+} + \text{aq} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} \cdot \text{aq}$), так и анионное ($\text{A}^{m-} + \text{aq} \rightleftharpoons \text{A}^{m-} \cdot \text{aq}$) равновесия, наступает насыщение электролита веществом покрывающего слоя MeA_n . Оба равновесия (катионное и анионное) могут привести только к одной и той же разности потенциалов на фазовой границе покрывающий слой/электролит, т. е. к одному и тому же электродному потенциалу ε , определяемому уравнениями (4.331) и (4.333). Оба эти уравнения должны выполняться одновременно, что возможно только при одном стехиометрическом составе вещества слоя MeA_{n^*} . Таким образом, величина n^* определяется составом электролита. Приравнованием обоих уравнений можно получить выражение для n^* :

$$\left(n^* - \frac{z}{m}\right) \cdot \frac{d \Delta G(n^*)}{dn} = \Delta G(n^*) - zF(\varepsilon_{\text{Me}} - \varepsilon_{\text{A}}) \quad (4.334)$$

$$\varepsilon_{\text{Me}} = E_{\text{Me}} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (4.334a)$$

$$\varepsilon_{\text{A}} = E_{\text{A}} - \frac{RT}{mF} \cdot \ln a_{\text{A}^{m-}} \quad (4.334b)$$

Графически решение этого дифференциального уравнения дано на рис. 328^{600, 601}. Кривая AF представляет собой зависимость ΔG от n (как и на рис. 326). Точка Эл определяется величинами z/m (по абсциссе) и $zF(\varepsilon_{\text{Me}} - \varepsilon_{\text{A}})$ (по ординате), т. е. определяется составом электролита с активностями ионов Me^{z+} $a_{\text{Me}^{z+}}$ и анионов A^{m-} $a_{\text{A}^{m-}}$. Касательная к кривой AF , проведенная из точки Эл, позволяет определить n^* (точка касания). В равновесии с электролитом заданного состава находится только вещество MeA_{n^*} . Всякое вещество MeA_n , характеризуемое значением $n \neq n^*$, должно превращаться в вещество MeA_{n^*} либо путем отдачи, либо путем поглощения эквивалентных количеств ионов Me^{z+} или A^{m-} электролита. Это явление наблюдали Феттер и Егер⁶⁰² на двуокиси марганца (см. § 175).

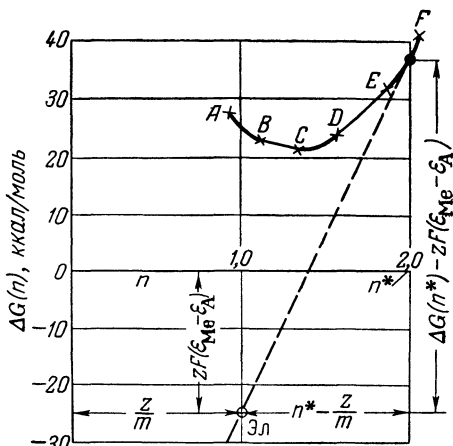


Рис. 328. Графическое решение уравнения (4.334) для определения стехиометрического числа n^* вещества покрывающего слоя MeA_n , находящегося в равновесии с электролитом.

Электродный потенциал определяется уравнениями (4.331) или (4.333)* при подстановке $n = n^*$.

Если должно установиться указанное выше равновесие, то на фазовой границе покрывающий слой/электролит либо должны полностью затормозиться все другие реакции Me^{z+} (покрывающий слой) $\rightleftharpoons \text{Me}^{z'} \cdot \text{aq}$ (при $z' \neq z$), либо в электролите должна одновременно установиться такая концентрация ионов металла другой валентности ($\text{Me}^{z'+}$), чтобы эти реакции тоже

* Поскольку выше предполагалась справедливость уравнения (4.334), оба уравнения (4.331) и (4.333) должны дать одно и то же значение потенциала.

находились в равновесии. Для этого при благоприятных условиях достаточно крайне низкой концентрации Me^{z+} , которая может быть достигнута благодаря еще более ничтожным превращениям на электроде.

Из уравнения (4. 334) следует, что для найденного значения n величина $\varepsilon_{\text{Me}} - \varepsilon_{\text{A}}$ должна быть постоянной. Отсюда, с учетом уравнений (4. 334а) и (4. 334б), вытекает, что для вещества MeA_n с z -валентными ионами металла и m -валентными анионами должен выполняться закон постоянства произведения растворимости $\text{PP}_z(n)$

$$\text{PP}_z(n) = a_{\text{Me}^{z+}}^m \cdot a_{\text{A}^{m-}}^z \quad (4. 335)$$

Валентность z ионов металла в электролите отличается от средней валентности $n \cdot m \neq z$ этих ионов в покрывающем слое. Для различных валентностей ионов металла z, z' в электролите * одно и то же вещество обладает различными произведениями растворимости. По Феттеру^{601, 602}, на основе уравнения (4. 334) можно записать следующее выражение для $\text{PP}_z(n)$:

$$\begin{aligned} \ln \text{PP}_z(n) = & \left[m \Delta G(n) + (z - mn) \cdot \frac{d \Delta G(n)}{dn} \right] \cdot \frac{1}{RT} - \\ & - z \cdot m \cdot \frac{F}{RT} \cdot (E_{\text{Me}} - E_{\text{A}}) \end{aligned} \quad (4. 336)$$

Здесь E_{Me} — нормальный потенциал электрода Me/Me^{z+} , который для различных валентностей ионов металла имеет различные значения.

Если активность ионов металла в электролите постоянна, а активность анионов изменяется, то наблюдается изменение электродного потенциала ε и одновременное изменение состава вещества покрывающего слоя. Феттер и Егер⁶⁰² исследовали зависимость потенциала от активности анионов. Для того чтобы определить $d\varepsilon/d \ln a_{\text{A}^{m-}}$, необходимо учесть, что n является функцией $a_{\text{A}^{m-}}$. Дифференцирование уравнений (4. 331) и (4. 334) по $\ln a_{\text{A}^{m-}}$ приводит к выражению:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{\text{A}^{m-}}} = - \frac{RT}{mF} + \frac{1}{mF} \cdot \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \cdot \frac{\partial n}{\partial \ln a_{\text{A}^{m-}}} \quad (4. 337)$$

и

$$\left(n - \frac{z}{m} \right) \cdot \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \cdot \frac{\partial n}{\partial \ln a_{\text{A}^{m-}}} = - \frac{z}{m} \cdot RT \quad (4. 338)$$

* Например, для окислов марганца ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} в электролите.

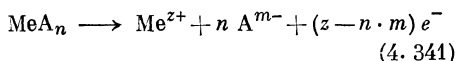
Из уравнений (4. 337) и (4. 338), согласно Феттеру и Егеру ⁶⁰², следует:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{A^{m-}}} \right)_{a_{Me^{z+}}} = - \frac{n}{n \cdot m - z} \cdot \frac{RT}{F} \quad (4. 339)$$

Аналогичным образом ⁶⁰² можно написать соотношение для зависимости потенциала от активности ио в металла $a_{Me^{z+}}$ при условии постоянства активности анионов

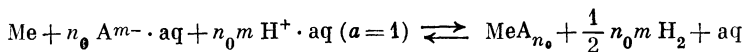
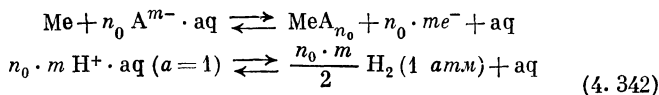
$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{Me^{z+}}} \right)_{a_{A^{m-}}} = - \frac{1}{n \cdot m - z} \cdot \frac{RT}{F} \quad (4. 340)$$

Уравнение (4. 340) получено дифференцированием уравнений (4. 333) и (4. 334) по $\ln a_{Me^{z+}}$. В основе обоих уравнений (4. 339) и (4. 340) лежит одна обратимая суммарная электродная реакция:



Нестационарный покрывающий слой, обладающий электронной проводимостью и состоящий из анионов собственного металла, в условиях анионного или катионного равновесия с электролитом. Этому случаю соответствует фазовая схема, изображенная на рис. 329, которая, в отличие от схем на рис. 325 и 327, предусматривает возможное равновесие между ионами металла Me^{z+} на фазовой границе металл/покрывающий слой. В связи с появлением двойного равновесия на фазовой границе необходимо ввести стехиометрическое число $n = n_0$. Вещество MeA_{n_0} обогащено металлом *.

Анодный ток вызывает обратимое образование вещества MeA_{n_0} по уравнению



* Несмотря на это, Me может быть в недостатке, как, например, Fe в равновесной системе Fe/FeO при повышенных температурах.

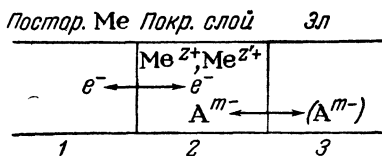


Рис. 329. Фазовая схема электрода с покрывающим слоем, состоящим из ионов собственного металла и обладающим электронной проводимостью, в условиях анионного равновесия.

При этом для образования MeA_{n_0}

$$\Delta G = \Delta G(n_0) + n_0 m \cdot \varepsilon_A$$

Отсюда для электродного потенциала

$$\varepsilon = \frac{1}{mF} \cdot \frac{\Delta G(n_0)}{n_0} + \varepsilon_A \quad (4.343)$$

Так как, с другой стороны, величина потенциала должна описываться уравнением (4.331), то при условии, если вещество MeA_{n_0} находится в равновесии с металлом, можно записать:

$$\frac{\Delta G(n_0)}{n_0} = \frac{d \Delta G(n_0)}{dn} \quad (4.344)$$

Это уравнение выполняется в том случае, если касательная к кривой ΔG от n (рис. 326) проходит через начало координат. Такая прямая касается кривой ΔG в точке, соответствующей $n = n_0$.

При катионном равновесии Me^{z+} (покрывающий слой) + $\text{aq} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} \cdot \text{aq}$ электродный потенциал определяется по уравнению (4.333). Для вещества, удовлетворяющего условиям равновесия ($n = n_0$), справедливо также уравнение (4.344), с учетом которого из уравнения (4.333) следует:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Me}} = E_{\text{Me}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (4.345)$$

Так как в этом случае имеет место равновесное прохождение ионов металла из металла через покрывающий слой в электролит, должен устанавливаться такой же электродный потенциал, какой установился бы на активном электроде без покрывающего слоя. Уравнение (4.345) подтверждает, что это требование действительно выполняется.

б) Экспериментальное подтверждение зависимости электродного потенциала от концентрации на примере электрода из двуокиси марганца

Феттер и Егер⁶⁰² * исследовали зависимость электродного потенциала γ -двуокиси марганца, анодно осажденной на платине, от концентрации ионов Mn^{2+} , значения рН (в кислой области) и степени окисления n (стехиометрического числа).

γ -Двуокись марганца, обладающая хорошей электронной проводимостью, имеет химический состав $\text{MnO}_{2n-2}(\text{OH})_{4-2n}$

* См. также дипломную работу, Егера, Берлин, 1963 г.

$[=MnO_n \cdot (2 - n) H_2O]$, причем n меняется от 2 до 1,5^{603, 604}, т. е. в пределах данной фазы может существовать большое число гомогенных соединений. Степени окисления $n = 2$ соответствует соединение MnO_2 , а $n = 1,5$ — соединение $MnO(OH)$. При этом в структуру решетки внедряются протоны, что, однако, приводит лишь к ничтожному увеличению постоянных решетки^{605, 606}. При таком превращении средняя валентность $2n$ ионов марганца меняется от 4 до 3.

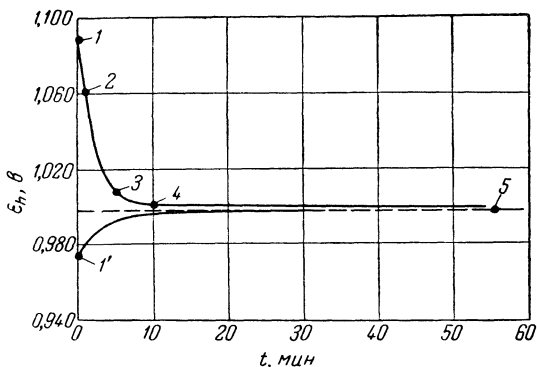


Рис. 330. Установление во времени степени окисления n , удовлетворяющей условиям равновесия, для растворения $\gamma\text{-MnO}_{2n-2}(\text{OH})_{4-2n}$ в растворе $[Mn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} M$ при $pH = 3,54$ ($10^{-3} n. H_2SO_4$) в присутствии постороннего электролита — $0,1 M K_2SO_4$ (по Феттеру и Егеру⁶⁰²):

1 — $n = 1,98$; 2 — $1,90$; 3 — $1,88$; 4 — $1,87$, 5 — $n^* = 1,867$; 1' = $1,839$.

В соответствии с уравнением (4. 334) можно утверждать, что электролит с заданными концентрациями ионов Mn^{2+} и H^+ находится в равновесии только с окислом марганца определенной степени окисления n . Если в исходном состоянии степень окисления n выше соответствующего равновесного значения n^* ($n > n^*$), то происходит нарастание слоя гомогенной гидроокиси $Mn(OH)_2$ (в соответствии с суммарным процессом) до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение n^* (см., например, рис. 330). Со стороны раствора $Mn(OH)_2$ удаляется до тех пор, пока на этой стороне также не будет достигнута степень окисления n^* (см. рис. 330). При этом потенциал на обеих сторонах слоя стремится к одному и тому же конечному значению, при котором окисел марганца оказывается в равновесии с электролитом*.

* Требуемые при этом концентрации $[Mn^{4+}$ (или Mn^{3+}) в электролите еще достаточно малы, как это следует из окислительно-восстановительного потенциала, системы Mn^{4+}/Mn^{2+} (соответственно, Mn^{3+}/Mn^{2+}), который должен иметь то же значение, что и потенциал окисного электрода.

На рис. 331 показана зависимость этого равновесного потенциала от степени окисления n и концентраций ионов Mn^{2+} и H^+ . Экспериментальные значения удовлетворяют уравнению (4. 339а), которое представляет собой уравнение (4. 339) применительно к равновесиям H^+ (окисел) + аq \rightleftharpoons $H^+ \cdot$ аq и O^{2-} (окисел) + $2H^+ \cdot$ аq \rightleftharpoons $H_2O \cdot$ аq на фазовой границе окисел/электролит:

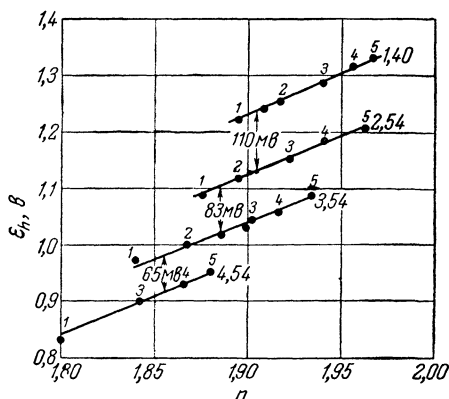


Рис. 331. Зависимость потенциала электрода из γ -двуокиси марганца (γ - $MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n}$) при $25^\circ C$ в присутствии постороннего электролита — $0,1 M K_2SO_4$ (толщина слоя $\sim 0,3$ мк) от степени окисления при разных рН (числа на кривых) и концентрации ионов Mn^{2+} (по Феттеру и Егеру ⁶⁰²):

1 — $[Mn^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-1} M$; 2 — $0,5 \cdot 10^{-2}$;
3 — $0,5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $0,5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $0,5 \cdot 10^{-5}$.

в то время как полученные ими отклоняющиеся от этого результаты измерений на γ -двуокиси марганца не подтвердились.

Для менее кислого раствора при постоянном в соответствующих условиях значении степени окисления также найдено экспериментальное подтверждение справедливости уравнений (4. 331) и (4. 333).

Наконец, из данных о зависимости электродного потенциала от найденных значений степени окисления n вытекает зависимость $\Delta G(n)$ образования вещества покрывающего слоя из элементов от n . При этом подстановка $d \Delta G(n)/dn$ из уравнения (4. 331) в уравнение (4. 334) позволяет вывести выражение для $\Delta G(n)$. Для системы двуокись марганца — γ - $MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n}$ в элек-

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{H^+}} \right)_{a_{Mn^{2+}}} = \frac{n}{n-1} \cdot \frac{RT}{F} \quad (4. 339a)$$

Экспериментальная зависимость электродного потенциала ε от концентрации ионов Mn^{2+} при постоянном значении рН (но при одновременном изменении n) описывается уравнением (4. 339а) в следующей форме:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{Mn^{2+}}} \right)_{a_{H^+}} = - \frac{1}{n-1} \cdot \frac{RT}{2F} \quad (4. 340a)$$

В обоих случаях используются значения степени окисления n , определенные аналитическим методом. Габано и Бренет ⁶⁰⁷ нашли для электродов из двуокиси марганца другой модификации (пиролюзита) аналогичные зависимости потенциала от концентрации ионов Mn^{2+} и H^+ ,

тролите, содержащем ионы Mn^{2+} и H^+ , это выражение имеет вид: *

$$\Delta G(n) = 2F[(n-1)\epsilon - n \cdot \epsilon_H + \epsilon_{Mn}] + 2\Delta G(H_2O) \quad (4.346)$$

Здесь $\Delta G(H_2O)$ — изобарный потенциал образования воды по уравнению $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$. Зависимость ΔG от n , полученная

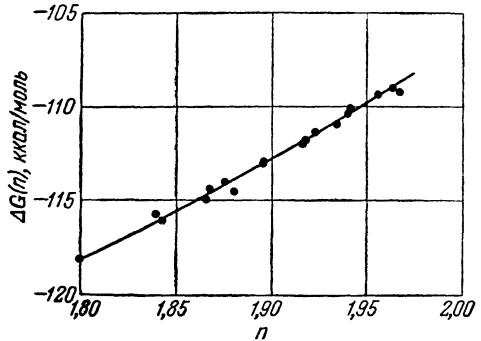


Рис. 332. Зависимость изобарного потенциала образования окисла $\gamma\text{-Mn}_{2n-2}(\text{OH})_{4-2n}$ из элементов от степени окисления (по Феттеру и Егеру⁶⁰²).

по уравнению (4.346) на основании данных измерений Феттера и Егера⁶⁰² (см. рис. 331), показана на рис. 332 (нормальный потенциал системы $Mn - Mn^{2+}$ E_{Mn} был принят равным $-1,18$ в).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerischer H., Z. Elektrochem., 54, 366 (1950).
2. Lewartowicz E., J. chim. phys., 49, 564 (1952).
3. Vetter K. J., Manecke G., Z. phys. Chem., 195, 270 (1950).
4. Lewartowicz E., J. chim. phys., 49, 573 (1952).
5. Petrocelli J. V., Paolucci A. A., J. Electrochem. Soc., 98, 291 (1951).
6. Randles J. E. B., Somerton K. W., Trans. Faraday Soc., 48, 937 (1952).
7. Sand H. J. B., Phil. Mag., (6), 1, 45 (1901); Z. phys. Chem., 35, 641 (1901).
8. Karaoglano Z., Z. Elektrochem., 12, 5 (1906).
9. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 196, 360 (1951).
10. Grube G., Guberich H., Z. Elektrochem., 29, 8 (1923).
11. Vetter K. J., Manecke G., Z. phys. Chem., 195, 337 (1950).
12. Есин О., Acta physicochim. URSS, 13, 429 (1940).
13. Diethelm B., Foerster F., Z. phys. Chem., 62, 129 (1908).
14. Forbers G., Hall T., J. Am. Chem. Soc., 46, 385 (1924).

* В этом случае в уравнение (4.333) нужно ввести член $\Delta G(H_2O)/F$. Таким образом, в описывающем условии равновесия уравнении (4.334) появляется слагаемое $2\Delta G(H_2O)$.

15. Chang F. T., Wick H., Z. phys. Chem., **A172**, 448 (1935).
16. Фрумкин А. Н., Тедорадзе Г. А., Z. Elektrochem., **62**, 251 (1958); ДАН СССР, **118**, 530 (1958).
17. Loschkaraw M., Essin O., Acta physicochim. URSS, **8**, 189 (1938).
18. Maitland A., Z. Elektrochem., **12**, 268 (1906).
Jones G., Kaplan B. B., J. Am. Chem. Soc., **50**, 2066 (1928).
Vetter K. J., Z. phys. Chem., **199**, 22 (1952).
19. Murray H. D., J. Chem. Soc., **127**, 882 (1925).
Vetter K. J., Z. phys. Chem., **199**, 22 (1952).
20. Haber F., Russ R., Z. phys. Chem., **47**, 257 (1904).
21. Weigert F., Z. phys. Chem., **60**, 513 (1907).
22. Brunner E., Z. phys. Chem., **58**, 1 (1907); **47**, 56 (1904); **56**, 321 (1906).
23. Vetter K. J., Z. phys. Chem., **199**, 22 (1952).
24. Vetter K. J., Z. phys. Chem., **199**, 285 (1952).
25. Эршлер Б. В., ЖФХ, **22**, 683 (1948); Disc. Faraday Soc., **1**, 269 (1947).
26. Randles J. E. B., Disc. Faraday Soc., **1**, 11 (1947).
27. Gerischer H., Z. phys. Chem., **198**, 286 (1951); Z. Elektrochem., **55**, 98 (1951).
28. Luther R., Sammet G. V., Z. Elektrochem., **11**, 293 (1905).
Sammet G. V., Z. phys. Chem., **53**, 641 (1905).
29. Weigert F., Z. phys. Chem., **60**, 524 (1907).
30. Drucker C., Abh. Bunsenges., 2. Erg., **10**, 217 (1929).
31. Müller F., Z. Elektrochem., **9**, 587 (1903).
32. Gmelins Hdb. anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 8 (J), 1933, S. 484.
33. Vetter K. J., Richter H.-J., не опубликовано.
34. Dushman S., Z. Phys. Chem., **8**, 453 (1904).
35. Abel E., Stadler F., Z. phys. Chem., **122**, 49 (1926).
Abel E., Hilferding K., Z. phys. Chem., **136**, 186 (1928).
Abel E., Z. phys. Chem., **154**, 167 (1931).
Roman-Levinson W., Z. Elektrochem., **34**, 345 (1928).
Bray W. C., Liebhafsky H. A., J. Am. Chem. Soc., **52**, 3582 (1930).
Skrabal A., Zahorka A., Z. Elektrochem., **17**, 667 (1911).
Morgan K. J., Peard M. G., Cullis C. F., J. Chem. Soc., **1951**, 1865.
36. Delahay P., Mamantov G., Anal. Chem., **27**, 478 (1955).
37. Spencer J. F., Z. anorg. Chem., **44**, 386 (1905).
38. Grube G., Hermann A., Z. Elektrochem., **26**, 291 (1920).
39. Vetter K. J., Thiemke G., Z. Elektrochem., **64**, 805 (1960).
40. Noyes A. A., Garner C. S., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1269 (1936).
41. Sherril M. S., Haas A. J., J. Am. Chem. Soc., **58**, 955 (1936).
42. Vetter K. J., Z. Naturforsch., **7a**, 328 (1952); **8a**, 823 (1953).
43. Foerster F., Yamasaki J., Z. Elektrochem., **17**, 362 (1911).
44. Есин О., Лошкарев М., Acta physicochim. URSS, **10**, 513 (1939); ЖФХ, **13**, 794 (1939).
45. Vetter K. J., Abend R., не опубликовано.
46. Wagner C., Grünwald K., Z. Elektrochem., **46**, 265 (1940).
47. Vetter K. J., Z. Elektrochem., **56**, 797 (1952).
48. Rosenthal R., Lorch A. E., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1795 (1937).
49. Lewartowicz E., J. Chim. Phys., **51**, 267 (1954); Compt. rend., **238**, 1580, 1812 (1954).
50. Michaelis L., Schubert M. P., Chem. Rev., **22**, 437 (1938).

51. Clark W. M., Cohen B., Gibbs H. D., *Publ. Health. Rep.*, **40**, 1131 (1925).
52. Clark W. M., *J. Wash. Acad. Sci.*, **10**, 255 (1920).
53. Vetter K. J., Bardleben J., *Z. Elektrochem.*, **61**, 135 (1957).
54. Brdička R., *Z. Elektrochem.*, **48**, 278 (1942).
55. Kaye B. C., Stonehill H. J., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3244.
56. Tachi I. *J. Agric. Soc. Japan*, **25**, 442 (1951).
57. Schwabe K., Berg H., *Z. phys. Chem.*, **204**, 78 (1955).
58. Ihle R., *Z. phys. Chem.*, **19**, 577 (1896).
- Moore W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 333 (1913).
- Pick H., *Z. Elektrochem.*, **26**, 183 (1920); **28**, 56 (1922).
- Klemenc A., Hayek E., *Z. anorg. Chem.*, **186**, 181 (1930).
- Bode H., *Z. anorg. Chem.*, **195**, 201 (1931).
- Monk R. G., Ellingham H. J. T., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 125.
59. Vetter K. J., *Z. phys. Chem.*, **194**, 199 (1950).
60. Monk R. G., Ellingham H. J. T., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 125.
61. Abel E., Schmid H., *Z. phys. Chem.*, **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928).
- Abel E., Schmid H., Babad S., *Z. phys. Chem.*, **136**, 135 (1928).
- Abel E., Schmid H., *Z. phys. Chem.*, **136**, 419 (1928).
- Schmid H., *Z. phys. Chem.*, **141A**, 41 (1929).
- Abel E., Schmid H., Römer E., *Z. phys. Chem.*, **148A**, 337 (1930).
- Abel E., Schmid H., Stein M., *Z. Elektrochem.*, **36**, 692 (1930).
- См. также обзор Schmid H., *Hdb. d. Katalyse*, Bd. 2, Wien, 1940, S. 3—14.
62. Vetter K. J., *Z. physik. Chem.*, **194**, 284 (1950).
63. Есин О., Дерендяев С., Ладыгин Н., *ЖПХ*, **13**, 971 1940.
64. Petrocelli J. V., Paolucci A. A., *J. Elektrochem. Soc.*, **98**, 291 (1951).
65. Delahay P., Mattax C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 874 (1954).
66. Lingane J. J., *Chem. Rev.*, **29**, 1 (1941).
- Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, v. 1, 1952, p. 219.
67. v. Stackelberg M., v. Freyhold H., *Z. Elektrochem.*, **46**, 120 (1940).
68. Schaper C., *Z. phys. Chem.*, **72**, 308 (1910).
69. Verzins T., Delahay P., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5716 (1953).
70. Мамантов Г., Delahay P., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5323 (1954).
71. Крюкова Т., *ДАН СССР*, **65**, 517 (1949).
72. Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М., *ДАН СССР*, **80**, 907 (1951).
73. Фрумкин А., *Вестн. МГУ*, **9**, 37 (1952).
- Николаева Н. В., Преснякова В., *ДАН СССР*, **87**, 61 (1952).
- Калиш Т. В., Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **28**, 473 (1954); **28**, 801 (1954).
- Флорианович Г. М., Фрумкин А. Н. *ЖФХ*, **29**, 1827 (1955).
74. Laitinen H., Onstott E., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4565 (1950).
- Kivalo P., Laitinen H., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5207 (1955).
- Žežula J., *Chem. listy*, **47**, 492, 969 (1953).
- Копориск Н., *Mh. Chem.*, **83**, 255 (1952).

75. Николаева Н. В., Шапиро Н. С., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, **86**, 581 (1952).
76. Левин А., Укше Е., Брылина Н., ДАН СССР, **88**, 697 (1953).
Дьяков А., ДАН СССР, **93**, 685 (1953).
77. Николаева Н. В., Гроссман А. А., ДАН СССР, **95**, 1013 (1954).
78. Фрумкин А. Н., Z. Elektrochem., **59**, 807 (1955); Nova Acta Leopoldina, **19**, 5 (1957); J. Chem. Phys., **26**, 1552 (1957); Вестн. МГУ, **14**, 169 (1957).
79. Флорянович Г. М., Фрумкин А. Н., ЖФХ, **29**, 1827 (1955).
80. Vesely K., Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 313 (1947).
81. Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 387 (1955); Chem. listy, **48**, 1458 (1954).
82. Brdička R., Z. Elektrochem., **59**, 787 (1955).
83. Bieber R., Trümpler G., Helv. chim. acta, **30**, 706 (1947).
84. Jahoda F. G., Coll. Czech. Chem. Comm., **7**, 415 (1935).
85. Winkel A., Proske G., Ber., **69**, 693, 1917 (1936); **71**, 1785 (1938).
86. Boid M. J., Bambach K., Ind. Eng. Chem. Anal., **15**, 314 (1943).
87. Koutecky J., Chem. listy, **47**, 323 (1953); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 597 (1953).
88. Schou S. A., J. chim. phys., **26**, 70 (1929).
89. Hibben J. H., J. Am. Chem. Soc., **53**, 2418 (1931).
90. Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 41 (1954).
91. Brdička R., Wiesner K., Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 138 (1947); Chem. listy, **40**, 66 (1946).
92. Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 212 (1947); Chem. listy, **40**, 232 (1946).
93. Koutecky J., Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 337 (1947).
94. Brdička R., Chem. zvesti, **10**, 670 (1954).
95. Ilkovič D., Coll. Czech. Chem. Comm., **6**, 498 (1934); J. chim. phys., **35**, 129 (1938).
96. Clair E. G., Wiesner K., Nature, **165**, 202 (1950).
97. Nikolajenko V., Diss. Karls-Univ., Prag, 1952.
98. Volke J. (см. Brdička R.), Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 41 (1954).
99. Hanuš V., Brdička R., Chem. listy, **44**, 291 (1951); Химия, **1**, 28 (1951).
100. Vodražka Z., Chem. listy, **45**, 293 (1951).
101. Kolthoff I. M., Lieberti A., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1885 (1948).
102. Vodražka Z., Chem. listy, **46**, 210 (1952).
103. Rüetschi R., Trümpler G., Helv. chim. acta, **35**, 1957 (1952).
104. Kirmann A., Schmitz R., Federlin P., London M. L., Bull. Soc. chim. France, (5), **19**, 612 (1952).
105. Kůta J., Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 697 (1956); Chem. listy, **49**, 1467 (1955).
106. Hans W., Henke K.-H., Z. Elektrochem., **57**, 595 (1953).
107. Ono S., Takagi M., Wasa T., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4369 (1953).

108. Los J. M., Wiesner K., J. Am. Chem. Soc., 75, 6346 (1953).
109. Delahay P., Strassner J. E., J. Am. Chem. Soc., 74, 893 (1952).
110. Delahay P., Vielstich W., J. Am. Chem. Soc., 77, 4955 (1955).
111. Eigen M., Schoen J., Z. phys. Chem., N. F., 3, 126 (1955).
112. Berichte vom Internationalen Kolloquium über schnelle Reaktionen, Hahnenklee, 1959; Z. Elektrochem., 64, 1—204 (1960).
113. Henke K.-H., Hans W., Z. Elektrochem., 59, 676 (1955). Обзоры по этому вопросу опубликовали Брдиčka⁹⁰ и Хенке и Ганс.
114. Kolthoff I. M., Parry E. P., J. Am. Chem. Soc., 73, 3718 (1951).
115. Koutecky J., Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 311 (1953); Chem. listy, 47, 9 (1953).
116. Pospíšil Z., Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 337 (1953); Chem. listy, 47, 33 (1953).
117. Baxendale J. H., Evans M. G., Park G. S., Trans. Faraday Soc., 42, 11 (1946).
118. Delahay P., Stiehl J., J. Am. Chem. Soc., 74, 3500 (1952).
119. Miller S. L., J. Am. Chem. Soc., 74, 4130 (1952).
120. Blažek A., Koryta J., Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 326 (1953); Chem. listy, 47, 26 (1953).
121. Davis P., Evans M. G., Higginson W. C., J. Chem. Soc., 1951, 2563.
122. Brdička R., Wiesner K., Schäferna K., Naturwiss., 31, 391 (1943).
123. Koutecky J., Brdička R., Hanuš V., Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 611 (1953); Chem. listy, 47, 793 (1953).
124. Koutecky J., Koryta J., Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 845 (1954); Chem. listy, 48, 996 (1954).
125. Koryta J., Koutecky J., Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 423 (1955); Chem. listy, 48, 1605 (1954).
126. Герасименко Р., Trans. Faraday Soc., 24, 272 (1928).
127. Kolthoff I. M., Harris W. E., J. Am. Chem. Soc., 68, 1175 (1946).
128. Kern D. M., Orlemann E. F., J. Am. Chem. Soc., 71, 2102 (1949).
129. Orlemann E. F., Kern D. M., J. Am. Chem. Soc., 75, 3058 (1953).
130. Duke F. R., Pinkerton M. C., J. Am. Chem. Soc., 73, 2361 (1951).
131. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 121 (1951).
132. Tafel J., Z. phys. Chem., 50, 641 (1905).
133. Erdey-Gruz T., Volmer M., Z. phys. Chem., 150A, 203 (1930).
134. Фрумкин А. Н., Z. phys. Chem., 160A, 116 (1932).
135. Фрумкин А. Н., Z. phys. Chem., 164A, 121 (1933).
136. Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, 7, 475 (1937).
137. Neugowsky J., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 46, 582 (1927).
138. Bowden F. P., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., 120A, 59 (1928).
139. Horiuti J., Okamoto G., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 28, 231 (1936).
140. Фрумкин А. Н., Аладжалова Н. А., Acta physicochim. URSS, 19, 1 (1944).
141. Долин П. И., Эршлер Б. В., Acta physicochim. URSS, 13, 747 (1940).

142. Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **46**, 7 (1924).
143. Knorr C. A., Schwartz A., Z. Elektrochem., **40**, 38 (1934).
144. Breiter M., Clamroth R., Z. Elektrochem., **58**, 493 (1954).
145. Butler J. A. V., Trans. Faraday Soc., **28**, 379 (1932).
146. Butler J. A. V., Proc. Roy. Soc. (London), **157A**, 423 (1936).
147. Луковцев П. Д., Левина С. Д., Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, **11**, 21 (1939).
148. Boskris J. O'M., Azzam A. M., Trans. Faraday Soc., **48**, 145 (1952).
149. Azzam A. M., Boskris J. O'M., Nature, **165**, 403 (1950).
150. Темкин М. И., ЖФХ, **15**, 296 (1941).
151. Темкин М. И., ЖФХ, **21**, 517 (1947).
152. Фрумкин А. Н., Шлыгин А. И., Acta physicochim. URSS, **3**, 791 (1935).
153. Долин П. И., Эршлер Б. В., Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, **13**, 779 (1940).
154. Vetter K. J., Otto D., Z. Elektrochem., **60**, 1072 (1956).
155. Hammett L. P., Trans. Faraday Soc., **29**, 770 (1933).
156. Vetter K. J., Z. Elektrochem., **56**, 931 (1952).
157. Vetter K. J., Z. Elektrochem., **59**, 435 (1955).
158. Vetter K. J., Z. Elektrochem., **56**, 797 (1952).
159. Gerischer H., Mehl W., Z. Elektrochem., **59**, 1049 (1955).
160. Фрумкин А. Н., Айказян Э. А., ЖФХ, **100**, 315 (1955).
161. Vielstich W., Jahn D., Z. Elektrochem., **64**, 43 (1960).
162. Newbery E., J. Chem. Soc., **105**, 2419 (1914); **109**, 1051 (1916).
163. Knobel M., J. Am. Chem. Soc., **46**, 2613 (1924).
164. Knobel M., Caplan P., Eisenman M., Trans. Electrochem. Soc., **43**, 55 (1923).
165. Sand H. J., Weeks E. J., J. Chem. Soc., **123**, 456 (1923); **125**, 160 (1924).
166. Glesstone S., J. Chem. Soc., **125**, 250, 2414, 2646 (1924).
167. Müller W. J., Konopicky K., Z. Elektrochem., **34**, 840 (1928).
168. Bowden F. P., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **120A**, 80 (1928).
169. Baars E., Sitzber. Ges. Förd. Naturwiss. Marburg, **63**, 213 (1928).
170. Erdey-Gruz T., Wick H., Z. phys. Chem., **162A**, 53 (1932).
171. Cassel H. M., Krumbein E., Z. phys. Chem., **171A**, 70 (1934).
172. Volmer M., Wick H., Z. phys. Chem., **172A**, 429 (1935).
173. Левина С. Д., Зильберфарб М., Acta physicochim. URSS, **4**, 275 (1936).
174. Кабанов Б. Н., Acta physicochim. URSS, **5**, 194 (1936).
175. Левина С. Д., Заринский В. А. Acta physicochim. URSS, **7**, 485 (1937).
176. Левина С. Д., Заринский В. А. Acta physicochim. URSS, **6**, 491 (1937).
177. Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кучинский Е. М., Чистяков Ф., Acta physicochim. URSS, **10**, 317 (1939).
178. Кабанов Б. Н., Иофа З. А., Acta physicochim. URSS, **10**, 617 (1939).
179. Иофа З. А., Acta physicochim. URSS, **10**, 903 (1939).
180. Легран А., Левина С. Д., Acta physicochim. URSS, **12**, 243 (1940).
181. Легран А., Левина С. Д., ЖФХ, **14**, 211 (1940).
182. Иофа З. А., ЖФХ, **19**, 117 (1945).
183. Луковцев П. Д., Левина С. Д., ЖФХ, **21**, 599 (1947).
184. Колотыркин Я. М., Буня Н. Я., ЖФХ, **21**, 581 (1947).

185. Иофа З. А., Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, 18, 183 (1943).
186. Фрумкин А. Н., Disc. Faraday Soc., 1, 57 (1947).
187. Багоцкий В. С., Яблокова И. Е., ЖФХ, 23, 413 (1949).
188. Капцан О. Л., Иофа З. А., ЖФХ, 26, 201 (1952).
189. Иофа З. А., ЖФХ, 28, 1163 (1954).
190. Hickling A., Salt F. W., Trans. Faraday Soc., 36, 1226 (1940).
191. Hickling A., Salt F. W., Trans. Faraday Soc., 37, 224 (1941).
192. Hickling A., Salt F. W., Trans. Faraday Soc., 37, 319 (1941).
193. Hickling A., Salt F. W., Trans. Faraday Soc., 37, 333 (1941).
194. Hickling A., Salt F. W., Trans. Faraday Soc., 37, 450 (1941); 38, 474 (1942).
195. Hickling A., Quart. Rev. Chem. Soc., 3, 95 (1949).
196. Bockris J. O'M., Trans. Faraday Soc., 43, 417 (1947).
197. Bockris J. O'M., Ignatowicz S., Trans. Faraday Soc., 44, 519 (1948).
198. Bockris J. O'M., Parsons R., Trans. Faraday Soc., 44, 860 (1948).
199. Azzam A. M., Bockris J. O'M., Conway B. E., Rosenberg H., Trans. Faraday Soc., 46, 918 (1950).
200. Bockris J. O'M., Z. Elektrochem., 55, 105 (1951).
201. Bockris J. O'M., J. Electrochem. Soc., 98, 153C (1951).
202. Bockris J. O'M., Conway B. E., Trans. Faraday Soc., 48, 724 (1952).
203. Bockris J. O'M., Watson R. G. H., J. Chem. Phys., 49, 1 (1952).
204. Bockris J. O'M., Potter E. C., J. Chem. Phys., 20, 614 (1952).
205. Bowden F. P., Grew K. E., Disc. Faraday Soc., 1, 86 (1947).
206. Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 99, 488 (1952).
207. Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 101, 426 (1954).
208. Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 102, 356 (1955).
209. Hoare J. P., Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 102, 485 (1955).
210. Hoare J. P., Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 103, 237 (1956).
211. Schuldiner S., Hoare J. P., J. Phys. Chem., 61, 705 (1957).
212. Hoare J. P., Schuldiner S., J. Chem. Phys., 25, 786 (1956).
213. Fischer H., Heiling H., Z. Elektrochem., 54, 184 (1950).
214. Knorr C. A., Z. Elektrochem., 59, 647 (1955).
215. Knorr C. A., Z. Elektrochem., 57, 599 (1953).
216. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 274 (1951).
217. Glasstone S., J. Chem. Soc., 123, 2926 (1923).
218. Hickling A., Salt F. W., Trans. Faraday Soc., 38, 474 (1942).
219. Schuldiner S., White R. E., J. Electrochem. Soc., 97, 433 (1950).
220. Falk G., Lange E., Z. Elektrochem., 54, 132 (1950).
221. Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, 18, 23 (1943).
222. Колотыркин Я. М., J. Phys. Chem. URSS, 20, 667 (1946).
223. Armstrong G., Butler J. A. V., Trans. Faraday Soc., 29, 1261 (1933).
224. Grew K. E., Diss., Cambridge, 1936.
225. Mituya A., Bull. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 19, 142 (1940).
226. Bockris J. O'M., Chem. Rev., 43, 525 (1948).
227. Kandler L., Knorr C. A., Schwitzer C., Z. phys. Chem., 180A, 281 (1937).
228. Clamroth R., Knorr C. A., Z. Elektrochem., 57, 399 (1953).

229. Breiter M., Knorr C. A., Meggle R., *Z. Elektrochem.*, **59**, 153 (1955).
230. Ройтер В. А., Полуян Е., *ЖФХ*, **7**, 775 (1936).
231. Dürkes K., *Z. Elektrochem.*, **55**, 280 (1951).
232. Sackur O., *Z. phys. Chem.*, **54**, 641 (1906).
233. Bennewitz K., *Z. phys. Chem.*, **72**, 202 (1910).
234. Nekine S., *Z. Elektrochem.*, **34**, 250 (1928).
235. Thalinger M., Volmer M., *Z. phys. Chem.*, **150**, 401 (1930).
236. Breiter M., Knorr C. A., Völkl W., *Z. Elektrochem.*, **59**, 681 (1955).
237. Айказян Э. А., Федорова А. И., *ДАН СССР*, **86**, 1137 (1952).
238. Левич В. Г., *Acta physicochim. URSS*, **17**, 257 (1942).
239. Левич В. Г., *ЖФХ*, **18**, 335 (1944).
240. Левич В. Г., *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 37 (1947).
241. Nernt W., Merriam E., *Z. phys. Chem.*, **53**, 235 (1905).
242. Wicke E., Weblus B., *Z. Elektrochem.*, **56**, 169 (1952).
243. Armstrong G., Bulter J. A. V., *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 122 (1947).
244. Breiter M., Kammermeier H., Knorr C. A., *Z. Elektrochem.*, **58**, 702 (1954).
245. Horiuti J., Okamoto G., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 216 (1938).
246. Okamoto G., *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., Ser. III*, **3**, 115 (1938).
247. Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **10**, 568 (1937).
248. Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **24**, 244 (1950).
249. Нерасименко Р., Slendyk I., *Z. phys. Chem.*, **149A**, 123 (1930).
250. Багоцкий В. С., *ДАН СССР*, **58**, 1387 (1947).
251. Вокрис J. O'M., Watson R. G. H., *J. Chem. Phys.*, **49**, C 70 (1952).
252. Капцан О. Л., Иофа З. А., *ЖФХ*, **26**, 193 (1952).
253. Иофа З. А., Печковская С. П., *ДАН СССР*, **59**, 265 (1948).
254. Нерасименко Р., *Rec. trav. chim.*, **44**, 503 (1925).
255. Bowden F. P., *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 473 (1928).
256. Stern O., *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
257. Вокрис J. O'M., Parsons R., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 916 (1949).
258. Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кучинский Е. М., Чистяков Ф., *ЖФХ*, **13**, 1105 (1939).
259. Фрумкин А. Н., *Z. Elektrochem.*, **59**, 807 (1955); *Nova Acta Leopoldina*, **19**, 5 (1957).
260. Фрумкин А. Н., *ДАН СССР*, **85**, 375 (1952).
261. Андреева Е. П., *ЖФХ*, **29**, 699 (1955).
262. Ванюкова Л. В., Кабанов Б. Н., *ЖФХ*, **14**, 1620 (1940).
263. Gouy G., *Ann. chim. phys.*, (8), **8**, 294 (1908).
264. Фрумкин А. Н., *Z. Physik*, **35**, 792 (1926).
265. Фрумкин А. Н., *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **7**, 235 (1928).
266. Кобозев Н. И., Некрасова Н. И., *Z. Elektrochem.*, **30**, 529 (1930).
267. v. Naray-Szabo St., *Naturwiss.*, **25**, 12 (1937).
268. Вокрис J. O'M., Conway B. E., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 989 (1949).
269. Вокрис J. O'M., Conway B. E., *Nature*, **159**, 711 (1947).
270. Conway B. E., Вокрис J. O'M., Lovresek B., *Proc. CITCE*, **6**, 207 (1955).

271. Bockris J. O'M., Conway B. E., *Experientia*, **3**, 454 (1947).
272. Bockris J. O'M., Conway B. E., *J. Phys. Coll. Chem.*, **53**, 527 (1949).
273. Elze J., Fischer H., *Metalloberfl.*, **6**, 178 (1952).
274. Fischer H., *Z. Elektrochem.*, **55**, 92 (1952).
275. Fischer H., *Z. Elektrochem.*, **52**, 111 (1948).
276. Hillson P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 462 (1952).
277. Николаева Н. В., Фрумкин А. Н., Иофа З. А., *ЖФХ*, **26**, 1326 (1952).
278. Butler J. A. V., *Proc. Roy. Soc., A* **122**, 399 (1929).
279. Герасуменко П., Slendyk I., *Z. phys. Chem.*, **A 162**, 223 (1932).
280. Heyrowsky J., Babicka J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **2**, 370 (1930).
281. Heyrowsky J., *Polarographie*, Wien, 1941.
282. Brdička R., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **5**, 112 (1933).
283. Brdička R., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **5**, 148 (1933).
284. Brdička R., *Biochem. Z.*, **272**, 104 (1934).
285. Brdička R., *J. chim. phys.*, **35**, 89 (1938).
286. Brdička R., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **8**, 366 (1936).
287. Brdička R., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **11**, 614 (1939).
288. Jurka E., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **11**, 243 (1939).
289. Герасуменко П., Slendyk J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **6**, 204 (1934).
290. Pech J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **6**, 190 (1934).
291. Reimers F., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **11**, 377 (1939).
292. Fassbender H., *Diss., Univ. Bonn*, 1944.
293. Фрумкин А. Н., Андреева Е. П., *ДАН СССР*, **90**, 417 (1953).
294. Bircher S. J., Harkins W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2890 (1923).
295. Harkins W. D., Adams H. S., *J. Phys. Chem.*, **29**, 205 (1925).
296. Goodwin H. M., Wilson L. A., *Trans. Electrochem. Soc.*, **40**, 173 (1921).
297. Knobell M., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2751 (1924).
298. Schmidt G., Stoll E. K., *Z. Elektrochem.*, **47**, 360 (1941).
299. Cassel H. M., Voigt J., *Z. VDI*, **77**, 636 (1933).
300. Bonhoeffer K. F., *Z. phys. Chem.*, **113A**, 199 (1924).
301. Horiuti J., Polanyi M., *Acta physicochim. URSS*, **2**, 505 (1935).
302. Gerischer H., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **8**, 137 (1956).
303. Rüetschi P., Delahay P., *J. Chem. Soc.*, **23**, 195 (1955).
304. Bowden F. B., *Proc. Roy. Soc.*, **128A**, 317 (1930).
305. Темкин М. И., Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **30**, 1885 (1956).
306. Темкин М. И., Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **29**, 1513 (1955).
307. Eley D. D., *J. Phys. Coll. Chem.*, **55**, 1016 (1951).
308. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1939, p. 60.
309. Bockris J. O'M., *Nature*, **159**, 539 (1947).
310. Bockris J. O'M., Azzam A. M., *Experientia*, **4**, 220 (1948).
311. Bockris J. O'M., Potter E. C., *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 169 (1952).
312. Rüetschi P., Delahay P., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1167 (1955).
313. Bowden F. P., *Proc. Roy. Soc.*, **125A**, 446 (1929).

314. Butler J. A. V., Armstrong G., Proc. Roy. Soc., **137A**, 604, (1932).
315. Butler J. A. V., Armstrong G., J. Chem. Soc., **1934**, 743.
316. Pearson J. D., Butler J. A. V., Trans. Faraday Soc., **34**, 1163 (1938).
317. Эршлер Б. В., Acta physicochim. URSS, **7**, 327 (1937).
318. Эршлер Б. В., Деборин Г. А., Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, **8**, 565 (1938).
319. Шлыгин А. И., Эршлер Б. В., Acta physicochim. URSS, **11**, 45 (1939).
320. Nickling A., Trans. Faraday Soc., **41**, 333 (1945).
321. Фрумкин А. Н., Шлыгин А. И., Acta physicochim. URSS, **5**, 820 (1936).
322. Шлыгин А. И., Фрумкин А. Н., Медведовский В. А., Acta physicochim. URSS, **4**, 911 (1936).
323. Деборин Г. А., Эршлер Б. В., Acta physicochim. URSS, **13**, 347 (1940).
324. Nickling A., Trans. Faraday Soc., **42**, 518 (1946).
325. Федорова А. И., Фрумкин А. Н., ЖФХ, **27**, 247 (1953).
326. Nickling A., Spice J. E., Trans. Faraday Soc., **43**, 762 (1947).
327. Nickling A., Taylor D., Disc. Faraday Soc., **1**, 277 (1947).
328. Nickling A., Taylor D., Trans. Faraday Soc., **44**, 262 (1948).
329. Темкин М. И., ЖФХ, **14**, 1153 (1940).
330. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc., **54**, 2798 (1932).
331. Taylor H. S., Langmuir I., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
332. Langmuir I., ЖФХ, **6**, 161 (1935).
333. Horiuti J., Ikusima M., Proc. Imp. Acad. (Tokyo), **15**, 39 (1939).
334. Horiuti J., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **1**, 8 (1948).
335. Эршлер Б. В., ЖФХ, **22**, 683 (1948).
336. Розенталь К. И., Эршлер Б. В., ЖФХ, **22**, 1344 (1948).
337. Фрумкин А. Н., Долин П. И., Эршлер Б. В., Acta physicochim. URSS, **13**, 793 (1940).
338. Hitzler M., Knorr C. A., Mertens F. R., Z. Elektrochem., **53**, 228 (1949).
339. Hitzler M., Knorr C. A., Z. Electrochem., **53**, 233 (1949).
340. Nernst W., Lessing A., Nachr. Gött. Akad. Wiss., **1902**, S. 146.
341. Drucker C., Z. Elektrochem., **33**, 504 (1927).
342. Робозев Н. И., Монбланова В. В., Acta physicochim. URSS, **1**, 611 (1934).
343. Багодцкая И. А., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, **92**, 979 (1953).
344. Schuldiner S., Hoare J. P., J. Electrochem. Soc., **103**, 178 (1956).
345. Багодцкая И. А., ДАН СССР, **107**, 843 (1956).
346. Багодцкая И. А., ДАН СССР, **110**, 397 (1956).
347. v. Samson-Himmelsterna H. O., Z. anorg. Chem., **186**, 337 (1930).
348. Hvitsema C., Roozeboom B., Z. phys. Chem., **17**, 1 (1885).
349. Перминов П. С., Орлов А. А., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, **84**, 749 (1952).
350. Masing G., Laue G., Z. phys. Chem., **178A**, 1 (1937).
351. Lasher J. R., Proc. Roy. Soc., **161A**, 525 (1937).
352. Gillespie L. J., Galstaun L. S., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2565 (1936).
353. Gillespie L. J., Downs W. R., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2496 (1939).

354. Hoare J. P., Schuldiner S., *J. phys. Chem.*, **61**, 399 (1957).
355. Nernst W., v. Wartenberg H., *Z. phys. Chem.*, **56**, 534 (1906).
356. Lewis G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 158 (1906).
357. Lewis G. N., *Z. phys. Chem.*, **55**, 465 (1906).
358. Brönsted J. N., *Z. phys. Chem.*, **65**, 84 (1909).
359. Lewis G. N., Randall M., *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1969 (1914).
360. Smale F. J., *Z. phys. Chem.*, **14**, 577 (1894).
361. Wilsmore N. T. M., *Z. phys. Chem.*, **35**, 291 (1900).
362. Crotogino F., *Z. anorg. Chem.*, **24**, 225 (1900).
363. Furman N. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2685 (1922).
364. Tamann G., Runge F., *Z. anorg. Chem.*, **156**, 85 (1926).
365. Richards W. T., *J. Phys. Chem.*, **32**, 990 (1928).
366. Ройтер В. А., Ямпольская Р. Б., *ЖФХ*, **9**, 763 (1937).
367. Bockris J. O'M., Schamsul Huq A. K. M., *Proc. Roy. Soc.*, **237A**, 277 (1956).
368. Hoar T. P., *Proc. Roy. Soc.*, **142A**, 628 (1933).
369. Vetter K. J., *Z. anorg. Chem.*, **260**, 242 (1949).
370. Haber F., Fleischmann F., *Z. anorg. Chem.*, **51**, 245 (1906).
371. Haber F., Forster G. W. A., *Z. anorg. Chem.*, **51**, 289 (1906).
372. Haber F., *Z. anorg. Chem.*, **51**, 356 (1906).
373. Haber F., *Z. Elektrochem.*, **12**, 415 (1906).
374. Latimer W. M., *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1952; 2 ed., 1956, p. 44—48.
375. Lewis G. N., Randall M., *Thermodynamics*, New York, 1923, p. 487.
376. Bornemann K., *Nernst Festschrift*, Halle: Knapp, 1912, S. 118.
377. Berl W. G., *Trans. Electrochem. Soc.*, **83**, 253 (1943).
378. Bockris J. O'M., Oldfield L. F., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 248 (1955).
379. Когута J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 21 (1953).
380. Ефимов Е. А., Изгарышев Н. А., *ЖФХ*, **30**, 1606 (1956).
381. Armstrong G., Himsworth F. R., Butler J. A. V., *Proc. Roy. Soc.*, **143A**, 89 (1934).
382. Butler J. A. V., Drewer G., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 427 (1936).
383. Залкинд Ц. И., Эршлер Б. В., *ЖФХ*, **25**, 565 (1951).
384. Нестерова В. И., Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **26**, 1178 (1952).
385. Обручева А. Д., *ЖФХ*, **26**, 1448 (1952).
386. Becker M., Breiter M., *Z. Elektrochem.*, **60**, 1080 (1956).
387. Vetter K. J., Berndt D., *Z. Elektrochem.*, **62**, 378 (1958).
388. Ferguson A. L., Towns M. B., *Trans. Electrochem. Soc.*, **83**, 271, 285 (1943).
389. Wakkad El., Emara S. H., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 461.
390. Tronstad L., Borgmann C. W., *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 349 (1934).
391. Tronstad L., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 502 (1933).
392. Tronstad L., Hövenstad T., *Z. phys. Chem.*, **170A**, 172 (1934).
393. Bonhoeffer K. F., Vetter K. J., *Z. phys. Chem.*, **196**, 142 (1950).
394. Weil K. G., Bonhoeffer K. F., *Z. phys. Chem.*, **N. F.**, **4**, 175 (1955).
395. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **55**, 675 (1951).
396. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **56**, 106 (1952).
397. Vetter K. J., *Z. Elektrochem.*, **58**, 230 (1954).

398. Weil K. G., Z. Elektrochem., 59, 711 (1955).
399. Schwarz W., Z. Elektrochem., 55, 170 (1951).
400. Кабанов Б. Н., Лейкис Д. И., Acta physicochim. URSS, 21, 769 (1946).
401. Лосев В. В., Кабанов Б. Н., ЖФХ, 28, 914 (1954).
402. Ванюкова Л. В., Кабанов Б. Н., ЖФХ, 28, 1025 (1954).
403. Berndt D., Diss., Freie Univ. Berlin, 1957.
404. Калиш Т. В., Бурштейн Р. X., ДАН СССР, 83, 863 (1953).
405. Coehn A., Osaka Y., Z. anorg. Chem., 34, 86 (1903).
406. Foerster F., Piquet A., Z. Elektrochem., 10, 714 (1904).
407. Newberg E., J. Chem. Soc., 109, 1066 (1916).
408. Newberg E., Proc. Roy. Soc., 114A, 103 (1927).
409. Onoda T., Z. anorg. Chem., 165, 79 (1927).
410. Шпитальский Е., Пичета В., ЖФХ, 60, 1351 (1928).
411. Sederholm P., Benedicks C., Trans. Electrochem. Soc., 56, 169 (1929).
412. Garrison A. D., Lilly J. F., Trans. Electrochem. Soc., 65, 275 (1934).
413. Grube G., Gaupp W., Z. Elektrochem., 45, 290 (1939).
414. Westhauer J. B., Z. phys. Chem., 51, 65 (1905).
415. Bowden F. P., Proc. Roy. Soc., 126A, 107 (1930).
416. Hickling A., Hill S., Trans. Faraday Soc., 46, 550 (1950).
417. Rius A., Llopis J., Gandia P., Anales real soc. espan. fis. y quim., 46B, 225, 279 (1950).
418. Хейфец В. Л., Ривлин И. Я., ЖПХ, 28, 1291 (1955); 29, 69 (1956).
419. Beck T. R., Moulton R. W., J. Electrochem. Soc., 103, 247 (1956).
420. Каганович Р. И., Герович М. А., Еникеев Э. X., ДАН СССР, 108, 107 (1956).
421. Thompson M. K., Kaue A. L., Trans. Electrochem. Soc., 60, 229 (1931).
422. Волчкова Л. М., Красильщиков А. И., ЖФХ, 23, 441 (1949).
423. Красильщиков А. И., Волчкова Л. М., Антонова Л. Г., ЖФХ, 27, 512 (1953).
424. Физейский В. Н., Турьян Я. И., ЖФХ, 24, 567 (1950).
425. Гантман С. А., Луковцев П. Д., Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 504.
426. Елина Л. М., Борисова Т. И., Залкинд Ц. И., ЖФХ, 28, 785 (1954).
427. Vetter K. J., Arnold K., Z. Elektrochem., 64, 244 (1960).
428. Sugino K., Tomonari T., Takahashi M., J. Chem. Soc., Japan (Ind. Chem. Sect.), 52, 75 (1949).
429. Grünbaum O. S., Iribarne J. V., Anales asoc. quim. Argentina, 39 (1951).
430. Jones P., Lind R., Wynn-Jones W. F. K., Trans. Faraday Soc., 50, 972 (1954).
431. Hickling A., Wilson W. H., Nature, 164, 673 (1949).
432. Изгарышев Н. А., Степанов Д., Z. Elektrochem., 30, 138 (1924).
433. Герович М. А., Каганович Р. И., Вергелесов В. М., Горохов Л. Н., ДАН СССР, 114, 1049 (1957).
434. Putnam G. L., Moulton R. W., Fillmore W. W., Clark L. H., Trans. Electrochem. Soc., 98, 211 (1948).
435. Müller E., Z. Elektrochem., 10, 776 (1904).

436. Schellhaass G., Z. phys. Chem., **14**, 121 (1908).
437. Изгарышев Н. А., Ефимов Е. А., ЖФХ, **27**, 130 (1953).
438. Изгарышев Н. А., Ефимов Е. А., ЖФХ, **31**, 1141 (1957).
439. Rüetschi P., Delahay P., J. Chem. Phys., **23**, 556 (1950).
440. Thompson M. K., Sistare G. H., Trans. Electrochem. Soc., **78**, 259 (1940).
441. Воскрис J. O'M., Disc. Faraday Soc., **1**, 229 (1947).
442. Воскрис J. O'M., Nature, **159**, 401 (1947).
443. Гинзбург В. И., Веселовский В. И., ЖФХ, **24**, 366 (1950).
444. Hillson P. J., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **199A**, 295 (1949).
445. Розенталь К. И., Веселовский В. И., ДАН СССР, **111**, 637 (1956).
446. Traube M., Ber., **15**, 2434 (1882).
447. Neuyrovsky J., Cas. cesk. Lekarn., **7**, 242 (1927).
448. Красильщиков А. И., ЖФХ, **21**, 849 (1947).
449. Красильщиков А. И., ЖФХ, **23**, 332 (1949).
450. Сивер Г., Кабанов Б. Н., ЖФХ, **22**, 53 (1948).
451. Kolthoff I. M., Jordan J., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4801 (1952).
452. Winkelmann D., Z. Elektrochem., **60**, 731 (1956).
453. Damaschke K., Rothbühr L., Tödt F., Z. Naturforsch., **10b**, 215 (1955).
454. v. Stackelberg M., Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin, 1950, S. 172.
455. Ройтер В. А., Ямпольская Р. Б., Acta physicochim. URSS, **7**, 247 (1937).
456. Красильщиков А. И., ЖФХ, **26**, 216 (1952).
457. Багоцкий В. С., Яблокова И. Е., ЖФХ, **27**, 1665 (1953).
458. Kern D. M. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4208 (1954).
459. Красильщиков А. И., Андреева В. А., ЖФХ, **27**, 389 (1953).
460. Kolthoff I. M., Miller C. S., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1013 (1941).
461. Davies M. C., Clark M., Yeager E., Novorka F., J. Electrochem. Soc., **106**, 56 (1959).
462. Gerischer R., Gerischer H., Z. phys. Chem. (N. F.), **6**, 178 (1956).
463. Tanatar S., Ber., **36**, 199 (1903).
464. Hickling A., Wilson W. H., J. Electrochem. Soc., **98**, 425 (1951).
465. Фрумкин А. Н., Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 402—419.
466. Vielstich W., Z. phys. Chem. (N. F.), **15**, 409 (1958).
467. Calvert H. T., Z. phys. Chem., **38**, 513 (1901).
468. Haber F., Naturwiss., **19**, 450 (1931).
469. Vonhoeffler K. F., Haber F., Z. phys. Chem., **137A**, 263 (1928).
470. Haber F., Willstätter R., Ber., **64**, 2844 (1931).
471. Weiss J., Trans. Faraday Soc., **31**, 668 (1935).
472. Weiss J., Advances in Catalysis, v. 4, Acad. Press, New York, 1952, p. 343.
473. Foner S. N., Hudson R. L., J. Chem. Phys., **21**, 1608 (1953).
474. Delahay P., J. Electrochem. Soc., **97**, 205 (1950).
475. Neuyrovsky J., Polarographisches Praktikum, Springer, 1946, S. 41.
476. Weiss J., Trans. Faraday Soc., **31**, 1547 (1935).

477. Bonhoeffer K. F., Z. phys. Chem., **131**, 363 (1928).
478. Haber F., Weiss J., Naturwiss., **20**, 948 (1932).
479. Weiss J., Naturwiss., **23**, 64 (1935).
480. Haber F., Grinberg S., Z. anorg. Chem., **18**, 37 (1898).
481. Haber F., Z. phys. Chem., **34**, 513 (1900).
482. Haber F., Z. Elektrochem., **7**, 44 (1901).
483. Bockris J. O'M., Parsons R., Trans. Faraday Soc., **45**, 916 (1949).
484. Knorr C. A., Schwitzer E., Z. phys. Chem., **176A**, 161 (1936).
485. Bain H. G., Trans. Electrochem. Soc., **78**, 173 (1940).
486. Kolthoff I. M., Miller C. S., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3110 (1941).
487. Erdey-Gruz T., Volmer M., Z. phys. Chem., **157A**, 165 (1931).
488. Brandes H., Z. phys. Chem., **142**, 97 (1929).
489. Kossel W., Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, math.-physik. Kl., **1927**, 135.
490. Stranski I. N., Z. phys. Chem., **136**, 259 (1928). Обобщение см. Кнацке О., Stranski I. N., Erg. exakt. Naturwiss., **26**, 383 (1952).
491. Franck F. C., Disc. Faraday Soc., **5**, 48 (1949); Z. Elektrochem., **56**, 429 (1952); Advances in Physics, **1**, 91 (1952).
492. Эршлер Б. В., Розенталь К. И., Труды Совещания по электрохимии, 1950, Изд. АН СССР, 1953, стр. 446.
493. Gerischer H., Z. Elektrochem., **55**, 98 (1951).
494. Gerischer H., Staubach K. E., Z. phys. Chem. (N. F.), **6**, 118 (1956).
495. Gerischer H., Krause M., Z. phys. Chem. (N. F.), **10**, 264 (1957).
496. Gerischer H., Krause M., Z. phys. Chem. (N. F.), **14**, 184 (1958).
497. Randles J. E. B., Somerton K. W., Trans. Faraday Soc., **48**, 951 (1952).
498. Gerischer H., Z. phys. Chem., **202**, 302 (1953).
499. Gerischer H., Z. Elektrochem., **59**, 604 (1955).
500. Gerischer H., Angew. Chem., **68**, 20 (1956).
501. Vielstich W., Gerischer H., Z. phys. Chem. (N. F.), **4**, 10 (1955).
502. Лосев В. В., ДАН СССР, **100**, 111 (1955).
503. Лосев В. В., ДАН СССР, **111**, 626 (1956).
504. Gerischer H., Z. Elektrochem., **57**, 604 (1953).
505. Berzins T., Delahay P., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6448 (1955).
506. Vielstich W., Delahay P., J. Am. Soc., **79**, 1874 (1957).
507. Лосев В. В., ДАН СССР, **107**, 432 (1956).
508. Есин О., Лошкарев М., Софийский К., Acta physicochim. URSS, **7**, 433 (1937).
509. Haber F., Z. Elektrochem., **10**, 433 (1904).
510. Ройтер В. А., Юза В. А., Полуян Е. С., Acta physicochim. URSS, **10**, 389 (1939).
511. Ройтер В. А., Полуян Е. С., Юза В. А., Acta physicochim. URSS, **10**, 845 (1939).
512. Müller E., Barchmann H., Z. Elektrochem., **39**, 341 (1933).
513. Erdey-Gruz T., Frankl, Z. phys. Chem., **178A**, 266 (1937).
514. Lorenz W., Z. Elektrochem., **58**, 912 (1954).
515. Lorenz W., Naturwiss., **40**, 778 (1953).
516. Lorenz W., Z. Naturforsch., **9a**, 715 (1954).
517. Gerischer H., Tischer R. P., Z. Elektrochem., **61**, 1159 (1957).

518. Gerischer H., Z. Elektrochem., **62**, 256 (1958).
519. Mehl W., Вокрис J. O'M., J. Chem. Phys., **27**, 818 (1957).
520. Price P. B., Vermilyea D. A., J. Chem. Phys., **28**, 720 (1958).
521. Erdey-Gruz T., Volmer M., Z. phys. Chem., **157**, 165 (1931).
522. Erdey-Gruz T., Volmer M., Z. phys. Chem., **157**, 182 (1931).
523. Есин О., Антропов Л., Левин А., Acta physicochim. URSS, **6**, 447 (1937).
524. Ройтер В. А., Полуян Е. С., Юза В. А., ЖФХ, **13**, 605 (1939).
525. Ваграмян А. Т., Acta physicochim. URSS, **19**, 148 (1944).
526. Fischer H., Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, S. 135 ff, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954.
527. Erdey-Gruz T., Wick H., Z. phys. Chem., **162**, 63 (1932).
528. Vermilyea D. A., J. Chem. Phys., **27**, 814 (1957).
529. Kaischew R., Schelndko A., Bliznakow G., Ber. bulg. Akad. Wiss., physik. Ser., **1**, 137 (1950).
Schelndko A., Bliznakow G., Ber. bulg. Akad. Wiss., physik. Ser., **2**, 227 (1951).
Schelndko A., Todorowa M., Ber. bulg. Akad. Wiss., physik. Ser., **3**, 61 (1952).
Mutaftschiew B., Kaischew R., Ber. bulg. Akad. Wiss., physik. Ser., **5**, 77 (1955).
530. Kaischew R., Mutaftschiew B., Z. phys. Chem., **204**, 334 (1955).
531. Gerischer H., Z. Elektrochem., **62**, 256 (1958).
532. Lorenz W., Z. phys. Chem. (N. F.), **17**, 136 (1958).
533. Fischer H., Tischer R. P., Z. Elektrochem., **58**, 819 (1954).
534. Самарцев А. Г., ДАН СССР, **2**, 478 (1935).
535. Ваграмян А. Т., ДАН СССР, **22**, 238 (1939).
536. Горбунова К. М., Жуква А. И., ЖФХ, **22**, 1097 (1948).
537. Горбунова К. М., Жуква А. И., ЖФХ, **23**, 605 (1949).
538. Горбунова К. М., Данков П. Д., ЖФХ, **23**, 616 (1949).
539. Graf L., Morgenstern W., Z. Naturforsch., **10a**, 345 (1955).
540. Meulen P. A., Lindstron H. V., J. Electrochem. Soc., **103**, 390 (1956).
541. Overston T. C. J., Parker C. A., Robinson A. E., J. Electrochem. Soc., **104**, 607 (1957).
542. Vermilyea D. A., J. Chem. Phys., **28**, 717 (1958).
543. Price P. B., Vermilyea D. A., Webb M. B., Acta met., **6**, 524 (1958).
544. Fischer H., Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 384—391.
545. Fischer H., Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 422 ff.
546. Fischer H., Z. Elektrochem., **59**, 612 (1955).
547. Kohlschütter V., Torricelli A., Z. Elektrochem., **38**, 213 (1932).
548. Fischer H., Z. Metallkunde, **39**, 161 (1948).
549. Erdey-Gruz T., Kardos R. F., Z. phys. Chem., **178A**, 255 (1937).
550. Graf L., Z. Elektrochem., **48**, 181 (1942).
551. Mehl H., Stranski I. N., Z. Metallkunde, **35**, 147 (1943).
552. Fischer H., Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 391 ff.

553. Schottky W. F., Bever M. B., *Acta met.*, **7**, 199 (1959).
554. Burton W. K., Cabrera N., Franck F. C., *Nature*, **163**, 398 (1949); *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **243A**, 299 (1951).
Franck F. C., *Z. Elektrochem.*, **56**, 429 (1952).
555. Amelincky S., Grosjean C. C., Dekeiser W., *Compt. rend.*, **234**, 113 (1952).
556. Steinberg M. A., *Nature*, **170**, 1119 (1952).
557. Kaischew R., Budewski E., Malinowski J., *Z. phys. Chem.*, **204**, 348 (1955).
Kaischew R., Mutaftschev B., Nenow D., *Z. phys. Chem.*, **205**, 341 (1956).
558. Pick H. J., *Nature*, **176**, 693 (1955).
559. Seiter H., Fischer H., Albert L., *Naturwiss.*, **45**, 127 (1958).
560. Raub E., *Metalloberfläche*, **7**, 17 (1953).
561. Wranglen G., *Trans. Roy. Inst. Technol. (Stockholm)*, **94**, 1 (1955).
562. Vermilyea D. A., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1254 (1956).
563. Fischer H., *Z. Elektrochem.*, **54**, 459 (1950).
564. Fischer H., *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 422—518.
565. Fischer H., Heiling H. F., *Trans. Inst. Met. Finishing*, **31**, Adv. Copy 7 (1954).
566. Heyrowsky J., *Polarographisches Praktikum*, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1948.
567. Stackelberg M., *Polarographische Arbeitsmethoden*, Berlin, 1950.
568. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, 2 Aufl., New York — London, 1952.
569. Gerischer H., Vielstich W., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **3**, 16 (1955).
570. Butler J. A. V., Armstrong G., *Proc. Roy. Soc.*, **139A**, 406 (1933).
571. Delahay P., Berzins T., *J. Am. Soc.*, **75**, 2486 (1953).
572. Delahay P., *Discs. Faraday Soc.*, **17**, 205 (1954).
573. Delahay P., Mattax C. C., Berzins T., *J. Am. Soc.*, **76**, 5319 (1954).
574. Reilley C. N., Everett C. W., Johns R. H., *Anal. Chem.*, **27**, 483 (1955).
575. Эршлер Б. В., *ЖФХ*, **22**, 683 (1948).
576. Gerischer H., Staubach K. E., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **6**, 118 (1956).
577. Gerischer H., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **2**, 79 (1954).
578. Delahay P., Berzins T., *J. Am. Soc.*, **75**, 4205 (1953).
579. Gierst L., Juliard A., *Proc. CITCE*, 1950, Mailand, **2**, 117 (1951); *J. Phys. Chem.*, **57**, 701 (1953).
580. Bjerrum J., *Chem. Rev.*, **46**, 381 (1950).
581. Pfeiffer I., Jaenicke W., *Z. Elektrochem.*, **56**, 728 (1952).
582. Lehfelddt W., *Z. Physik*, **85**, 717 (1933).
583. Jaenicke W., *Z. Elektrochem.*, **55**, 186 (1951).
584. Schapiro I., Kolthoff I. M., *J. Chem. Phys.*, **15**, 41 (1947).
585. Mitchell J. W., *Sci. et inds. phot.*, **23**, 218 (1952).
586. Berry Ch. R., *Optical Soc. Am.*, **40**, 615 (1950).
587. Мурин А. Н., *ДАН СССР*, **74**, 65 (1950).
588. Hauffe K., *Erg. exakt. Naturwiss.*, **25**, 193 (1951).
589. Jaenicke W., Tischer R. P., Gerischer H., *Z. Elektrochem.*, **59**, 448 (1955).

590. Jaenicke W., Z. Elektrochem., 56, 473 (1952).
591. Jaenicke W., Haase M., Z. Elektrochem., 63, 521 (1959).
592. Gerischer H., Z. phys. Chem., 202, 292 (1953).
593. Noyes A. A., Whitney W. R., Z. phys. Chem., 23, 689 (1897).
594. Jaenicke W., Hauffe K., Z. Naturforsch., 4a, 353 (1949).
595. Jaenicke W., Z. Naturforsch., 4a, 363 (1949).
596. Jaenicke W., Z. Elektrochem., 55, 648 (1951).
597. Jaenicke W., Z. Elektrochem., 57, 843 (1953).
598. Jaenicke W., Z. phys. Chem., 195, 88 (1950).
599. Fianda F., Nagel K., Z. Elektrochem., 55, 606 (1951).
600. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 66, 577 (1962).
601. Vetter K. J., J. Electrochem. Soc., 110, 597 (1963).
602. Vetter K. J., Jaeger N., Electrochim. Acta, 9 (1964).
603. Bode H., Angew. Chem., 73, 553 (1961).
604. Bode H., Schmier A., Berndt D., Z. Elektrochem., 66, 586 (1962).
605. Brenet J., Proc. CITCE, 1956, Madrid, 8, 394 (1958).
606. Feitknecht W., Oswald H. R., Feitknecht-Steinmann U., Helv. chim. acta, 43, 1947 (1960).
607. Gabano J. P., Brenet J. P., Z. Elektrochem., 62, 497 (1958).
608. Matsuda H., Oka S., Delahay P., J. Am. Soc., 81, 5077 (1959).
609. Delahay P., Senda M., Weis C. H., J. Am. Soc., 83, 312 (1961).
610. Senda M., Imai H., Delahay P., J. phys. Chem., 65, 1253 (1961).
611. Imai H., Delahay P., J. phys. Chem., 66, 1108 (1962).
612. Barker G. C., Trans. Symp. Electrode Processes, 1961, p. 325.
613. Barker G. C., Faircloth R. L., Gardner A. W., Nature, 181, 247 (1958).
614. Imai H., Delahay P., J. Phys. Chem., 66, 1683 (1962).
615. Barker G. C., Nürnberg H. W., Bolzan J. A., Совещание ЦИТЦЕ, Москва, 1963; Electrochim. acta, в печати.
616. Vetter K. J., Klein G., Z. Elektrochem., 68 (1964). Klein G. Diss., Techn. Univ. Berlin, 1961.

СМЕШАННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ *

§ 176. Смешанные потенциалы

До сих пор рассматривались случаи протекания на поверхности металла только одного электродного процесса, который в отсутствие внешнего тока характеризуется равновесным потенциалом ϵ_0 , определяемым термодинамически уравнением Нернста. Однако чаще всего на одной и той же поверхности металла проявляются *два или более различных, не зависящих друг от друга электродных процесса*. Так, наряду с реакцией для электродного металла $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + z \cdot e^-$ может протекать еще окислительно-восстановительный процесс, например, выделение — ионизация водорода $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ или восстановление — выделение кислорода $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$. Даже на некорродирующих металлах возможно одновременное протекание двух или нескольких окислительно-восстановительных реакций, если в электролите содержатся соответствующие вещества.

Схематическое изображение кривой зависимости плотности тока от напряжения $i(\epsilon)$ для неблагородного металла ($Me \rightleftharpoons Me^{z+} + z \cdot e^-$) с одновременным протеканием окислительно-восстановительного процесса (здесь $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$) представлено на рис. 333 (пунктирная кривая). Значения $i(\epsilon)$ аддитивно слагаются из плотностей тока $i_1(\epsilon)$ и $i_2(\epsilon)$ обоих процессов (растворение металла и выделение водорода) для соответствующих одинаковых потенциалов. Этот чрезвычайно важный принцип *аддитивного сложения кривых для всех составляющих реакций*, протекающих на электродной поверхности, в общую кривую плотность тока — напряжение был установлен Вагнером и Траудом¹. (Впервые предложен Фрумкин^{1а}. — *Прим. перев.*)

Потенциал ϵ в отсутствие внешнего тока не является ни равновесным потенциалом $\epsilon_{0,1}$ процесса $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + z \cdot e^-$,

* В отечественной литературе принят термин «электрохимическая коррозия». (*Прим. перев.*)

ни равновесным потенциалом $\epsilon_{0,2}$ окислительно-восстановительного процесса (здесь — водородного электрода) $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$, а представляет собой *смешанный потенциал* * $\epsilon_{\text{см}}$, при котором суммарная плотность тока $i(\epsilon_{\text{см}}) = 0$. Таким образом,

значения плотностей токов обоих процессов равны по абсолютной величине $i_1(\epsilon_{\text{см}}) = |i_2(\epsilon_{\text{см}})|$, но имеют противоположные знаки. Смешанный потенциал лежит между обоими равновесными потенциалами $\epsilon_{0,1}$ и $\epsilon_{0,2}$. Его значение существенно зависит от положения кривых плотность тока — напряжение для отдельных процессов, как это видно из рис. 334. В связи с этим смешанный потенциал, так же как и кривые плотность тока — напряжение, сильно зависит от свойств поверхности электрода, в то время как равновесные потенциалы $\epsilon_{0,1}$ и $\epsilon_{0,2}$ вообще не зависят от состояния поверхности, а окислительно-восстановительные потенциалы не зависят также и от природы металла. Поэтому смешанные потенциалы, подобно кривым плотность тока — напряжение, часто плохо воспроизводимы.

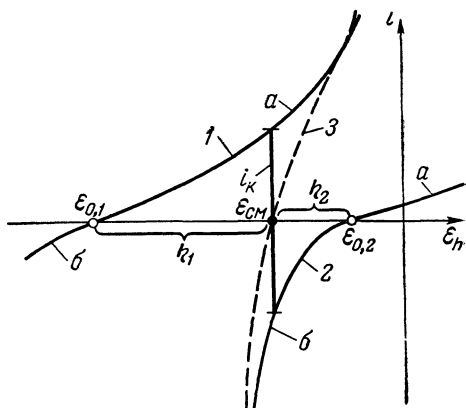


Рис. 333. Установление смешанного потенциала $\epsilon_{\text{см}}$ при растворении неблагородного металла с выделением водорода:

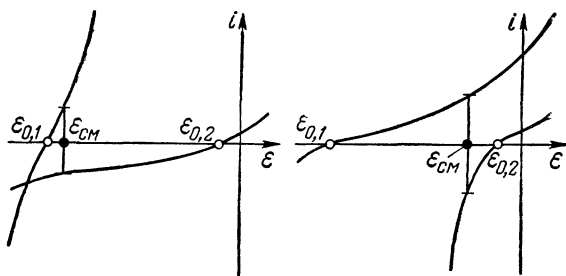
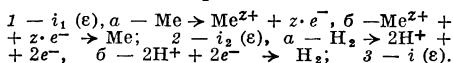


Рис. 334. Зависимость величины смешанного потенциала от положения парциальных кривых плотность тока — напряжение.

* В отечественной литературе этот потенциал принято называть *стационарным*. (Прим. перев.).

Если на электроде протекают два электродных процесса, то при смешанном потенциале, несмотря на отсутствие внешнего тока, имеют место два различных перенапряжения — анодное $\eta_1 = \varepsilon_{\text{см}} - \varepsilon_{0,1}$ и катодное $\eta_2 = \varepsilon_{\text{см}} - \varepsilon_{0,2}$ (см. рис. 333). Отклонение потенциала ε_i от смешанного потенциала можно назвать поляризацией η . Эта величина зависит от плотности тока. В соответствии с этим определением *

$$\eta(i) = \varepsilon(i) - \varepsilon_{\text{см}} \text{ поляризация} \quad (5.1)$$

и

$$\left. \begin{aligned} \eta_1(i) &= \varepsilon(i) - \varepsilon_{0,1} \\ \eta_2(i) &= \varepsilon(i) - \varepsilon_{0,2} \\ \eta_n(i) &= \varepsilon(i) - \varepsilon_{0,n} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{перенапряжения} \\ \text{на одной и той же} \\ \text{поверхности} \end{array} \quad (5.2)$$

Непосредственным измерением зависимости плотности тока от напряжения $i(\varepsilon)$ можно таким образом определить поляризацию. Если на электроде протекает только один электродный процесс, поляризация равна перенапряжению. В этом случае смешанный потенциал не может устанавливаться.

Отклонения потенциала без тока от значения, определяемого уравнением Нернста, часто бывают связаны с установлением смешанных потенциалов вследствие протекания посторонних замедленных электрохимических процессов, связанных чаще всего с загрязнением электролита (так, наличие в растворе следов кислорода приводит к изменению потенциала водородного электрода).

§ 177. Выход по току

Выход по току характеризует степень электролитического превращения, вызываемого током за определенное время. Если известна суммарная электродная реакция, например, выделение металла $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightarrow \text{Me}$, то степень превращения Me^{z+} (в данном случае определяемую количеством выделившегося металла) можно рассчитать по закону Фарадея из количества электричества it , которое было пропущено через электрод. Конечно, далеко не всегда ток расходуется на рассматриваемый электродный процесс полностью. Выход по току показывает долю a тока (или количества электричества), которая расходуется на рассматриваемый электродный процесс. При 100%-ном расходе тока $a = 1,00$.

Остальной ток, который не тратится на рассматриваемый электродный процесс, естественно, должен идти на один или несколько других электродных процессов, существование которых

* Это определение используется во всей данной монографии. Однако в электрохимической литературе оно не получило повсеместного и строгого употребления.

при том же потенциале и является причиной заниженного против 100% выхода по току ($a < 1,00$), как это видно из данных рис. 335.

Выход по току всегда относится к определенной электродной реакции, так что для каждой из протекающих электродных реакций существует свой выход по току a_j (рис. 335). Суммирование всех выходов по току a_j должно дать единицу (справедливость закона Фарадея). Выход по току a_j является функцией плотности тока и потенциала, как это следует из данных рис. 335.

Посторонними процессами, на которые расходуется ток и которые в связи с этим снижают выход по току для основного процесса от единицы до меньшего значения, являются прежде всего катодное выделение водорода, анодное выделение кислорода и катодное восстановление кислорода, а также окисление и восстановление других восстановителей и окислителей, присутствующих в электролите (возможно в виде следов).

Выход по току может быть и больше единицы ($a > 1$), если при рассматриваемом потенциале протекает посторонний процесс, характеризуемый плотностью тока, направление которого обратно направлению внешнего тока.

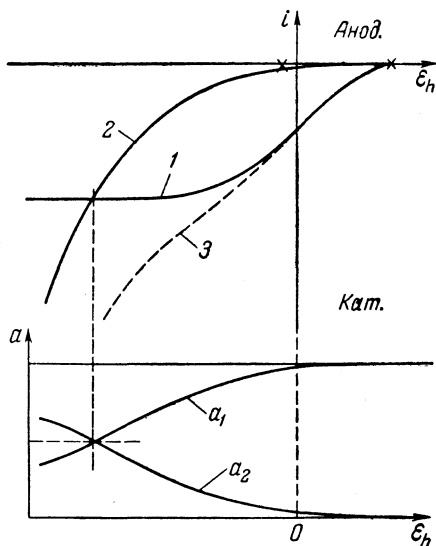
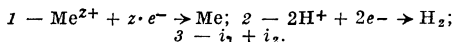


Рис. 335. Поляризационные кривые, характеризующие реакции выделения металла (1) и выделения водорода (2), и вытекающие из них кривые зависимости выхода по току a_1 и a_2 от потенциала для одновременного протекания этих реакций:



§ 178. Понятие электролитической коррозии

В определенных условиях металл реагирует с окружающим его электролитом с образованием гидратированных (сольватированных) или комплексно связанных ионов металла или с образованием плохорастворимых соединений металла с основными компонентами электролита. Эти плохорастворимые соединения могут либо образовываться непосредственно на поверхности электрода,

либо выпадать в виде осадка в электролите. Такие процессы называются электролитической коррозией металла. Коррозия может иметь место как в отсутствие внешнего тока, так и при протекании тока через корродирующий металл.

Электролитическая коррозия принципиально является электрохимическим процессом, который заключается в переходе иона металла из металлической фазы в электролит или в фазу продукта реакции. Поэтому скорость коррозионного процесса определяется законами электрохимической кинетики. Таким образом, управление процессами коррозии предполагает знание кинетики электродных процессов.

Величины скорости коррозии могут быть весьма различными. Скорость растворения неблагородного металла в сильной кислоте в общем случае велика ($1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и выше), скорость растворения благородного металла, напротив, очень мала ($\text{мкка} \cdot \text{см}^{-2}$) или даже неизмерима ($i < 10^{-9} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$). При определенных условиях корродирующий металл может покрыться беспористым слоем продуктов реакции, например окислом, который отделит металл от электролита, так что их непосредственное взаимодействие прекратится. В этом случае говорят о пассивации металла. Пассивность металлов будет обсуждаться в отдельной главе*. В этой главе рассматриваются случаи, когда электролит находится в непосредственном соприкосновении с металлом (коррозия металла в активном состоянии).

Скорость коррозии выражается в $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ или (обычно на практике) в $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ или $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, а также, как это принято в электрохимии, в единицах плотности коррозионного тока i_k ($\text{а} \cdot \text{см}^{-2}$). Кроме того, скорость коррозии можно

ТАБЛИЦА 14

Соотношение между плотностью коррозионного тока
и скоростью коррозии
(эквивалентная масса 40 г, эквивалентный объем 5 см³)

i_k	Глубина		Количество	
	в 1 ч	в 1 год	на 1 дм ² ·мин	на 1 м ² ·ч
1 а·см ⁻²	1,8 мм	15,7 м	2,4 г	14,4 кг
1 ма·см ⁻²	1,8 мк	15,7 мм	2,4 мг	14,4 г
1 мка·см ⁻²	18 Å	15,7 мк	2,4 γ	14,4 мг
0,01 мка·см ⁻²	0,18 Å	0,16 мк	0,024 γ	0,14 мг

* Именно установление пассивного состояния играет очень важную роль в исследованиях коррозии, так как в этом состоянии скорость коррозии в большинстве случаев бывает крайне мала.

выразить в $\text{мм} \cdot \text{ч}^{-1}$ или $\text{мм} \cdot \text{год}^{-1}$ (скорость износа перпендикулярно к поверхности). В табл. 14 приведены эквивалентные значения скорости коррозии для среднего значения эквивалентной массы $M/z = 40 \text{ г}$ и эквивалентного объема $M/z\rho = 5 \text{ см}^3$ (ρ — плотность).

Из приведенных данных следует, что коррозия, характеризуемая значением плотности тока $i_K < 1 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$, практически трудно определима.

§ 179. Коррозия на химически и физически однородных поверхностях

Для химически и физически однородных поверхностей можно принять пространственное постоянство плотности тока при заданном потенциале. Тогда кривые плотность тока — потенциал (рис. 333 или 336) справедливы не только как средние значения

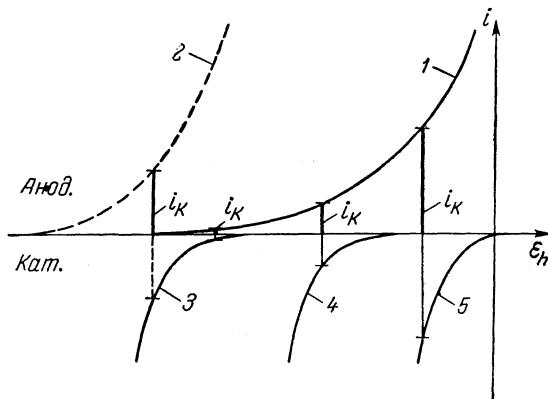


Рис. 336. Зависимость плотности коррозионного тока i_K от напряжения и pH раствора при растворении неблагородного металла с выделением водорода (в области очень высоких pH возможно растворение с образованием комплексов $[\text{Me}(\text{OH}_x)]^{-x+z}$):

1 — $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z \cdot e^-$ (Zn, Fe, Pb); 2 — $\text{Me} + x \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_x^{-x+z} + z \cdot e^-$, сильнощелочная среда; 3, 4, 5 — $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$; 3 — щелочная среда; 4 — нейтральная; 5 — кислая.

на 1 см^2 , но и для любого места поверхности. Это предположение является предельным случаем, который в действительности выполняется только в первом приближении. Другой предельный случай отвечает более ранней теории локальных токов, о которой подробнее будет сказано ниже.

В отсутствие внешнего тока устанавливается смешанный потенциал $E_{\text{см}}$ (см. рис. 333). При этом потенциале происходит анодное,

растворение металла, характеризуемое плотностью тока i_1 ($\epsilon_{\text{см}}$), и выделение водорода, которому отвечает плотность тока i_2 ($\epsilon_{\text{см}}$). Оба тока полностью компенсируются, так что суммарно $i = 0$. Величина i_1 ($\epsilon_{\text{см}}$) является при этом *плотностью коррозионного тока* $i_k = i_1$ ($\epsilon_{\text{см}}$); с такой скоростью металл переходит в раствор с выделением водорода. Более благородный металл, равновесный потенциал которого положительнее, чем потенциал водородного электрода (например, Cu), не может дать смешанный потенциал с водородной деполяризацией и не может переходить в раствор с выделением водорода *. Этим объясняется тот факт, что металлы, нормальные потенциалы которых $E_{0, h} > 0$, даже в сильных кислотах ** не переходят в раствор с выделением водорода.

Влияние значения pH на скорость коррозии неблагородного металла ($E_{0, h} > 0$), протекающей с выделением водорода, качественно показано на рис. 336. Вследствие смещения кривой плотность тока — напряжение с ростом pH для выделения водорода коррозия в общем случае заметно подавляется ***. Однако образование комплексов может вновь усилить коррозию.

В присутствии окислителей, например Cl_2 , Br_2 , I_2 , HNO_3 , Fe^{+3} , а также растворенного кислорода благородные металлы также могут корродировать. На рис. 337 схематически представлена коррозия металлов, сопровождающаяся восстановлением кислорода (растворенного в электролите). Такое изображение также может быть перенесено на любую другую окислительно-восстановительную систему, как, например $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$. Отсюда можно сделать вывод, что в присутствии кислорода более благородные металлы также могут корродировать, если они не обладают слишком положительным нормальным потенциалом ****. Повышение концентрации окислителя в общем случае будет усиливать коррозию. Азотная кислота растворяет, например, медь и

* Для того чтобы была возможна коррозия с выделением водорода, должно выполняться условие $\epsilon_{0, \text{Me}} < \epsilon_{0, \text{H}_2}$. Однако эти равновесные потенциалы зависят от содержания Me^{2+} и H_2 в электролите. Расчет показывает, что в случае достаточно благородного металла для удовлетворения условия $\epsilon_{0, \text{Me}} \leq \epsilon_{0, \text{H}_2}$ эти предельные концентрации столь малы, что для их достижения достаточно, чтобы в раствор перешло крайне малое количество металла, которое лежит на пределе чувствительности методов определения.

** Кислоты, не обладающие окислительными свойствами.

*** В общем случае значительно сильнее, чем это может быть показано на рисунке.

**** Для понимания активирующего действия растворенного кислорода нет необходимости принимать часто встречающееся в литературе по коррозии чисто гипотетическое предположение об образовании поверхностных окислов, которые вновь восстанавливаются под действием локальных токов. Об образовании таких окислов в настоящее время нельзя высказать определенные соображения.

серебро не потому, что является кислотой, а потому, что служит окислительно-восстановительной системой с большим положительным окислительно-восстановительным потенциалом.

Для оценки коррозии большое значение имеет характер растворения ионов металла в электролите. Если в электролите содержится *комплексообразователь* для иона металла и образуются комплексы с прочной связью (малое значение константы диссоциации комплекса), то кривые плотность тока — напряжение для

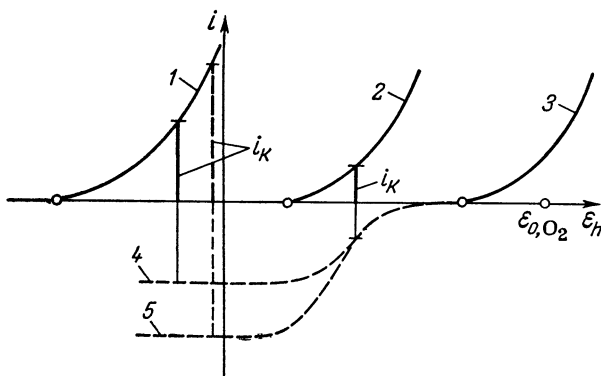


Рис. 337. Зависимость плотности тока от напряжения при коррозии металлов, обладающих низкой и средней коррозионной стойкостью, а также благородных металлов с кислородной деполаризацией:

1 — Zn, Fe, Pb; 2 — Cu; 3 — Ag, Hg, Au, Pt; 4, 5 — кривые восстановления кислорода при низкой и высокой CO_2 (горизонтальные участки показывают, что достигнут предельный диффузионный ток).

растворения металла сильно сдвигаются в отрицательном направлении, как это показано на рис. 336 для образования гидрокомплекса в сильнощелочном растворе.

На рис. 338 схематически представлены соотношения для коррозии меди, серебра и золота в растворе KCN ($\text{pH} \approx 11$). Как видно по приведенным данным, нормальные потенциалы, а также величины константы комплексообразования для Cu, Ag и Au расположены по-разному. Отсюда медь может медленно растворяться даже в отсутствие кислорода (с выделением водорода), золото растворяется в присутствии кислорода*, а серебро, напротив, не может растворяться, несмотря на его значительно более отрицательный нормальный потенциал, так как константа комплексообразования для серебра намного больше, чем для золота. Хотя царская водка имеет более отрицательный окислительно-восста-

* Практическое получение золота (выщелачивание золота).

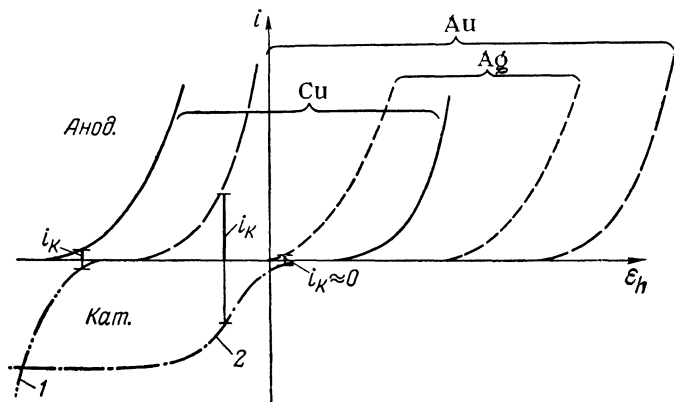
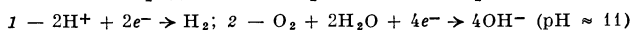


Рис. 338. Зависимость скорости растворения (в единицах i) благородного металла с образованием комплексов (в присутствии KCN) от потенциала для кислородной и водородной депольаризации:



новительный потенциал *, чем соответствующая азотная кислота, она, однако, способна растворять золото вследствие образования его комплексов с ионами хлора.

Кроме того, важное значение имеет взаимодействие атомов металла в сплавах. При этом кривая плотность тока — напряжение для растворения металла, в противоположность явлениям при комплексообразовании, сдвигается в сторону положительных значений потенциала. Так, коррозия амальгам щелочных металлов в щелочном растворе сравнительно мала, в то время как коррозия чистого металла даже в области рН, соответствующих щелочным растворам, все еще чрезвычайно велика.

При всех исследованиях такого рода, которые при достаточном знании кривых плотность тока — напряжение могут быть проведены также и количественно, возникновение пассивного состояния не может остаться незамеченным. Пассивное состояние возникает при потенциалах выше некоторого определенного значения, которое зависит от природы и состава электролита, особенно от значения рН. Этот эффект не нашел отражения на рис. 336—338. Все кривые плотность тока — напряжение изображены подобными друг другу, так как здесь изложены только основные принципы коррозии.

* Часть соляной кислоты окисляется при одновременном восстановлении азотной кислоты. Восстановление же части азотной кислоты означает снижение окислительно-восстановительного потенциала.

Необходимо подчеркнуть, что *коррозия возможна и без локального действия тока* и что эта коррозия проявляет типичные признаки коррозии металла в активном состоянии.

§ 180. Диаграммы Пурбэ

Для того чтобы получить представление о зависимости склонности металлов к коррозии от значения pH, Пурбэ, Делахей и Ван-Риссельберг и сотрудники²⁻¹¹ из термодинамических данных рассчитали диаграммы, подобные представленной на

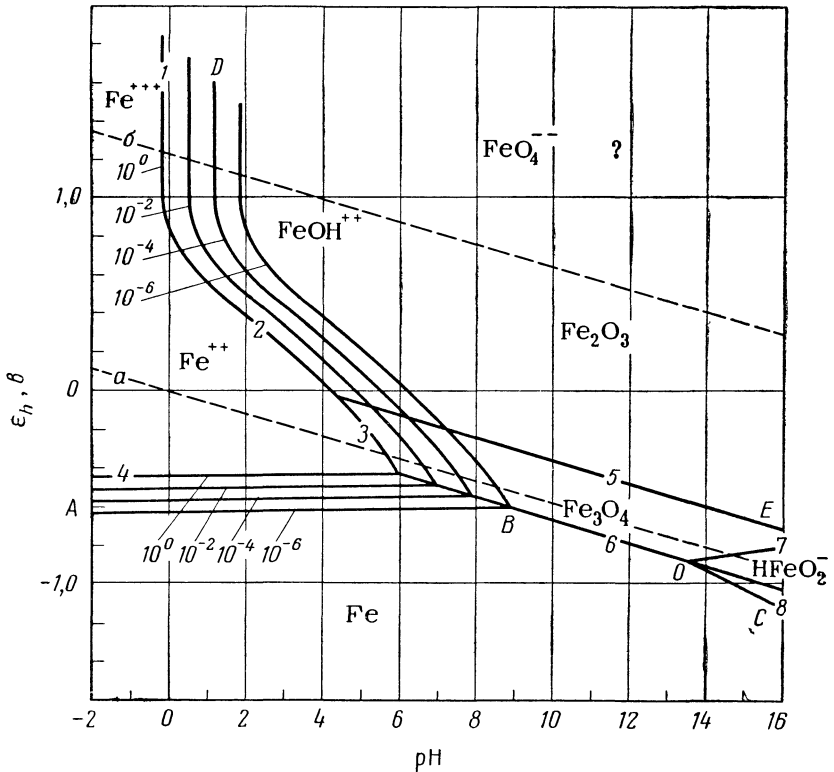


Рис. 339. Диаграмма потенциал — pH для системы Fe — H₂O при 25°С и различных концентрациях ионов железа (числа на кривых в моль · л⁻¹) (по Пурбэ⁴):

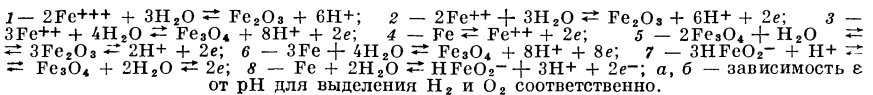


рис. 339 *, которые показывают зависимость равновесных потенциалов от рН. **

Диаграммы дают сведения только о термодинамической возможности протекания электродной реакции. Из диаграмм нельзя заключить, тормозится ли коррозия кинетически или пассивность практически не может наступить из-за высокой скорости растворения покрывающего слоя.

§ 181. Коррозия на химически неоднородных поверхностях (локальный ток)

Поверхности сплавов химически неоднородны. При этом легирующие металлы при определенных обстоятельствах могут существовать лишь как примеси к основному металлу. Для каждой из всех химически различных поверхностей, которые сами по себе гомогенны, необходимо рассматривать диаграммы плотность тока — потенциал с учетом доли q , приходящейся на данную поверхность. Значение q представляет собой долю поверхности данного рода от общей поверхности. При этом на поверхностях различного рода могут протекать также различные электродные реакции.

* Область ниже кривой АВОС (см. рис. 339) соответствует иммунности железа (коррозия железа термодинамически невозможна), область выше ДВОЕ — пассивному состоянию железа (если принять, что как Fe_2O_3 , так и Fe_3O_4 обладают пассивирующими свойствами), а область слева от АВД и справа от СОЕ — коррозии железа (при этих ϵ и рН могут устойчиво существовать ионы железа). Подробное изложение вопросов, связанных с построением и трактовкой диаграмм, можно найти в атласе электрохимических равновесий Пурбэ (Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, M. Pourbaix, Pergamon Press, 1966 — перевод с французского на английский язык). Там же приведены диаграммы ϵ — рН для самых разнообразных систем. (Прим. перев.)

** Диаграммы позволяют предсказать пути повышения коррозионной стойкости металлов. Пусть необходимо найти условия, при которых коррозия металла в воде практически не происходит, т. е. к моменту наступления равновесия количество продуктов коррозии очень мало (например, не более 10^{-6} моль \cdot л $^{-1}$). Тогда по энthalпиям образования можно для различных рН рассчитать равновесные потенциалы всех возможных реакций в системе металл — вода (учитывая, что активности продуктов реакции равны 10^{-6} моль \cdot л $^{-1}$). Если по полученным данным построить диаграмму, то по ней можно найти граничные условия стабильности различных продуктов реакции для области иммунности (устойчивое состояние металла), коррозии (металл переходит в ионное состояние), пассивности (стабильны некоторые труднорастворимые продукты реакции, главным образом окислы). В частности, диаграммы Пурбэ позволяют определить потенциалы и кислотности раствора, при которых возможны катодная или анодная защита, самопассивация, ингибирование с помощью добавки. (Прим. перев.)

На рис. 340 показана зависимость $i(\epsilon)$ при коррозии в кислоте с водородной деполяризацией неблагородного металла (Zn), который имеет примеси более благородного металла (Cu)*. На рис. 340 показано изменение локальных плотностей тока i на поверхности цинка (I), умноженных на долю поверхности $q_I (\approx 1)$, и локальных плотностей тока i на маленькой поверхности меди (II), умноженных на долю поверхности $q_{II} (\ll 1)$. Через 1 см^2 общей поверхности протекает ток: $i q_I$ — через поверхность цинка I и $i q_{II}$ — через поверхность меди II.

Кривая плотность тока — напряжение $i_I(\epsilon)$ для неблагородного металла аддитивно складывается из составляющих тока для обоих электродных процессов $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z \cdot e^-$ и $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ подобно тому, как это было показано для гомогенной поверхности (см. рис. 333). На поверхности благородного металла (Cu) растворение металла в рассматриваемой области потенциалов невозможно, так как оно наступает только при более положительных потенциалах. Поэтому в рассматриваемом случае на поверхности благородного металла имеет место только катодное выделение водорода.

На поверхности неблагородного металла наблюдается стремление к установлению смешанного потенциала $\epsilon_{\text{см}, I}$, а на поверхности благородного металла — равновесного потенциала ϵ_{0, H_2} . Однако, так как оба металла находятся в контакте друг

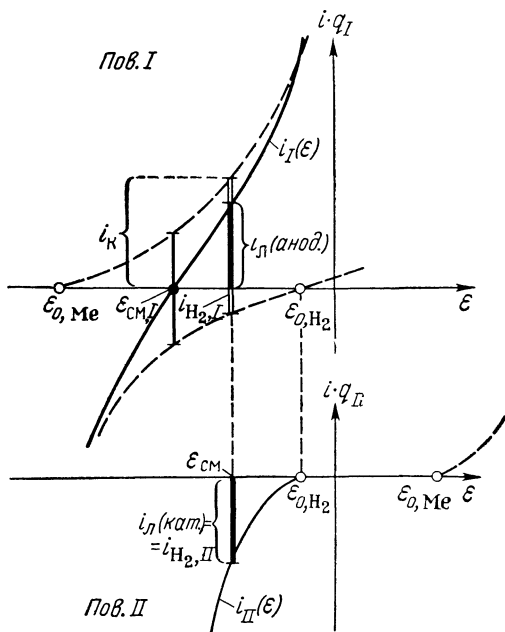


Рис. 340. Зависимость плотности тока от напряжения при коррозии металла с химически неоднородной поверхностью, протекающей с выделением водорода на неблагородных участках I (поверхность $q_I \text{ Zn}$) и на благородных участках II (поверхность $q_{II} \text{ Cu}$).

* Цинк, загрязненный медью, свинцом и некоторыми другими металлами, является первым экспериментально исследованным металлом, на примере которого была развита теория локальных токов де Рава¹² и Пальмаера^{13, 14}.

с другом, они должны принимать одно и то же значение потенциала. При отсутствии внешнего тока это возможно только в том случае, если через поверхность II (Cu) протекает катодный ток $i_{\text{л}}$, который компенсируется анодным током $i_{\text{л}}$ равной величины, протекающим на поверхности I неблагородного металла (Zn). Поэтому устанавливается смешанный потенциал $\epsilon_{\text{см}}$ (рис. 340), при котором $i_{\text{I}} = |i_{\text{II}}| = i_{\text{л}}$. Этот ток течет через слои электролита, прилегающие к поверхности металла, от неблагородного

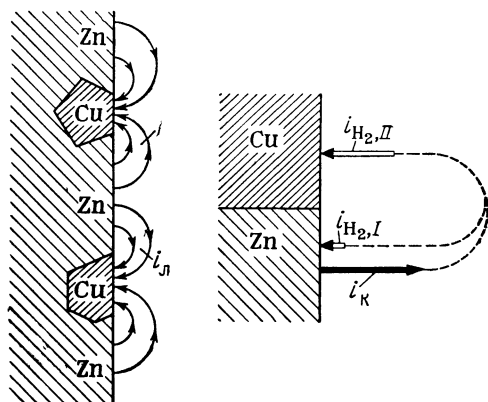


Рис. 341. Локальный ток при растворении неблагородного металла (Zn), имеющего включения благородного металла (Cu), с выделением водорода.

металла (Zn) к благородному (Cu), как показано на рис. 341. При рассмотрении данных рис. 340 предполагалось в качестве предельного случая, что падение напряжения в электролите при хорошей проводимости столь ничтожно, что им можно пренебречь. Ток $i_{\text{л}}$ называется *локальным током*, а комбинация локальных анода (Zn) и катода (Cu) — *локальным элементом*. Эта теория локальных токов, введенная де ла Ривом¹² и разработанная особенно Пальмаером^{13, 14}, являлась до нахождения *принципа установления смешанного потенциала* Вагнером и Траудом¹ единственной теорией, способной объяснить электрохимическую коррозию. В настоящее время теория локальных токов является очень важным дополнением к трактовке процессов, связанных, по Вагнеру и Трауду¹, с установлением смешанных потенциалов. Однако теория локальных токов не отражает собственно существо основного процесса. Локальные элементы скорее представляют собой только часто имеющее место осложнение основного процесса, учет которого очень важен. Поэтому теорию локальных токов нужно рассматривать не отдельно, а только в связи с кривыми плотность тока — напряжение, которые приводят к установлению смешанного потенциала. Конечно, это существенно осложняет теорию, однако соотношения для корродирующих электродов не являются более простыми. Специальное предположение об анодных и катодных участках поверхности в теории локальных токов в прежнем ее виде не приводит к успехам в трактовке явлений.

Процессы, изображенные на рис. 340 и 341, необходимо несколько разъяснить. Водород выделяется не только на катодных участках (поверхность благородного металла — Cu), но и на поверхности неблагородного, корродирующего металла — Zn. На каких участках при этом выделение водорода преобладает или вообще является ли выделение водорода на одном из этих двух видов участков столь малым, что им можно пренебречь, определяется кривыми плотность тока — напряжение для этих участков с учетом долей поверхности q_I и q_{II} . В рассматриваемом случае локальный ток вызывает усиление коррозии от i_K , соответствующей $\epsilon_{см, I}$, до i_K , соответствующей $\epsilon_{см}$ (рис. 340). Этим объясняется известное снижение скорости растворения (i_K) цинка с ростом степени чистоты. Однако и чистейший цинк все еще имеет весьма заметную скорость растворения в кислотах, которую можно объяснить только установлением смешанного потенциала.

§ 182. Коррозия на физически неоднородных поверхностях (локальный ток)

К физически неоднородным поверхностям относятся поверхности поликристаллических элементов, для которых поверхности отдельных зерен проявляют различную кристаллографическую ориентацию. Вследствие различных перенапряжений на кристаллографически различающихся поверхностях на них устанавливаются различные смешанные потенциалы, которые затем приводят к возникновению локального тока.

На рис. 342 показано образование локального элемента при коррозии, сопровождающейся восстановлением растворенного в электролите кислорода, с учетом существования двух кристаллографически различно ориентированных зерен поверхности. Здесь q_I и q_{II} представляют собой доли поверхности, $i_{M, I}$ и $i_{M, II}$ — локальные плотности тока процесса $Me \rightarrow Me^{z+} + z \cdot e^-$, умноженные на q_I и q_{II} , а $i_{O_2, I}$ и $i_{O_2, II}$ — локальные плотности тока восстановления O_2 , умноженные соответственно на q_I и q_{II} . При наложении $i_{M, I}$ на $i_{O_2, I}$ получается $i_I(\epsilon)$, а при сложении $i_{M, II}$ и $i_{O_2, II}$ — $i_{II}(\epsilon)$. Из рис. 342 следует, что в общем случае на обоих участках устанавливаются различные значения смешанного потенциала ($\epsilon_{см, I}$ и $\epsilon_{см, II}$)*.

Для выравнивания этих потенциалов здесь также между участками вида I и вида II должен течь локальный ток i_L . Участки,

* Весьма различающиеся кривые $i_M(\epsilon)$ и $i_{O_2}(\epsilon)$ могут случайно привести и к $\epsilon_{M, I} \approx \epsilon_{M, II}$, однако такой случай не является правилом.

имеющие более отрицательный смешанный потенциал, становятся при этом анодами, а другие — катодами. Таким образом, вопрос о направлении локального тока сложным образом зависит от взаимодействия всех четырех плотностей тока: $i_{M, I}$, $i_{M, II}$, $i_{O_2, I}$ и $i_{O_2, II}$. Благодаря этому растворение металла $i_{K, I} + i_{K, II}$ распределяется на всей поверхности иначе, чем восстановление

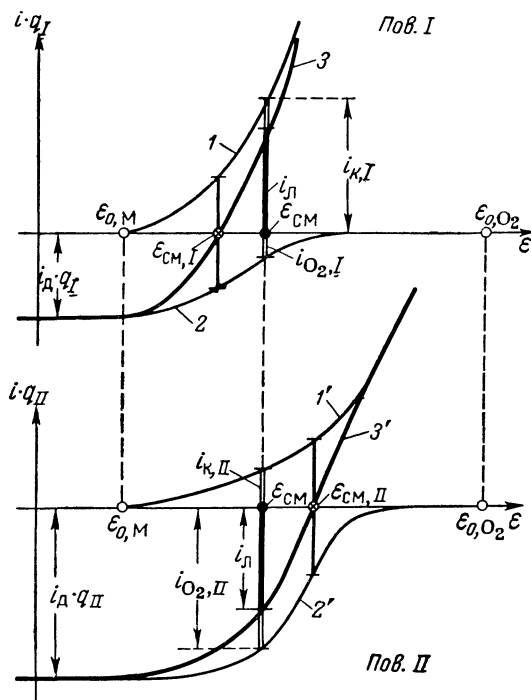


Рис. 342. Зависимость плотности тока от напряжения при коррозии металла с физически неоднородной (поликристаллы), но химически однородной поверхностью, протекающей с кислородной деполаризацией (без выделения водорода):
 1 — $i_{M, I}(\epsilon)$; 2 — $i_{O_2, I}(\epsilon)$; 3 — $i_I(\epsilon)$;
 1' — $i_{M, II}(\epsilon)$; 2' — $i_{O_2, II}(\epsilon)$;
 3' — $i_{II}(\epsilon)$.

кислорода $i_{O_2, I} + i_{O_2, II}$, хотя их сумма при отсутствии внешнего тока должна быть равна нулю. Влияние локального тока на общую коррозию $i_K = i_{K, I} + i_{K, II}$ в общем случае трудно предсказать. Благодаря различию между $i_{M, I}/q_I$ и $i_{M, II}/q_{II}$ имеет место химическое протравливание, при котором становится видимой структура зерна.

§ 183. Сопротивление локальному току

Выше было принято, что омическое сопротивление R_D в замкнутой цепи локального элемента столь мало, что никакого заметного падения напряжения, которое нужно было бы учитывать,

не возникает*. Для сопротивления внутри металла это предположение всегда выполняется. Иначе обстоит дело в электролите. Здесь часто необходимо учитывать среднее омическое падение напряжения, равное $\Delta\varepsilon = i_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}}$. Конечно, одновременный учет формы силовых линий тока, распределения плотности тока и кривых плотность тока — напряжение даже при закономерном распределении различных видов поверхности настолько сложен, что точная математическая обработка представляется безнадежной. Вагнер¹⁵ всесторонне изучал эту проблему. Попытки точного теоретического объяснения локальных токов предпринимались также Левичем и Фрумкиным¹⁶**.

Разность потенциалов между двумя взаимно связанными участками локальных анода и катода нужно рассматривать как сложение силовых линий поля. Необходимо также принимать во внимание статическое распределение свойств поверхности и неоднородность поверхности, которые делают эту проблему еще более сложной.

На рис. 343 *a* представлен пример распределения потенциала по поверхности. Для проводимости $\kappa = \infty$ имеет место случай, рассмотренный в § 181 и 182. Здесь потенциал постоянен, несмотря на протекание локального тока через всю поверхность. В другом предельном случае (полностью неэлектропроводная система, $\kappa = 0$), несмотря на существование разности потенциалов $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{см, II}} - \varepsilon_{\text{см, I}}$, локальный ток протекать не может. При средней проводимости ход потенциала «размазан» (линии на рисунке). Однако на некотором расстоянии от поверхности никаких подобных колебаний потенциала по поверхности больше не заметно. Измеряется среднее значение потенциала $\varepsilon_{\text{сред}}$. Из эквипотенциальных кривых (рис. 343, *б*) следует, что такое выравнивание происходит на расстоянии от $a = r_{\text{I}} + r_{\text{II}}$ до $2a$. Потенциальные кривые, подобные представленным на рис. 343, *a*, удалось изучить Енике¹⁷ с помощью микрометода. Для оценки влияния проводимости на локальный ток следует в первом приближении использовать среднее значение потенциала ε_{I} для поверхности I и ε_{II} для поверхности II (рис. 343 и 344). Остающаяся разность потенциалов должна быть равна $\Delta\varepsilon = i_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}}$. Функции $i_{\text{I}}(\varepsilon)$ и $i_{\text{II}}(\varepsilon)$ на рис. 344 представляют собой общие кривые плотность тока — напряжение для отдельных видов поверхности (см. рис. 340 и 342).

Оценка сопротивления локальному току из характера протекания тока на основе геометрических соображений довольно

* Значением $R_{\text{л}}$ можно пренебречь, когда оно значительно меньше, чем сопротивление поляризации $R_{\text{пол}}$.

** Экспериментальное определение распределения тока и потенциала на моделях локального элемента см. ^{17, 18}.

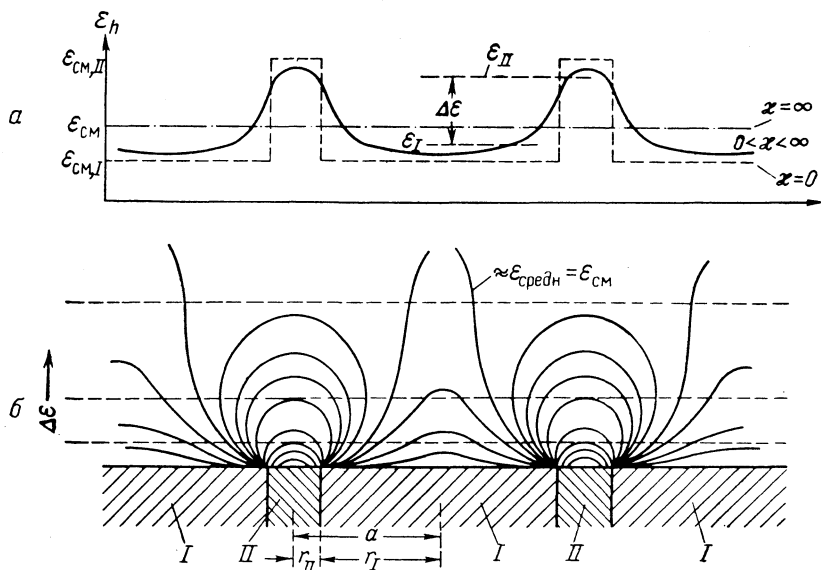


Рис. 343. Схематическое распределение потенциала (по данным Енике и Бонгоффера^{17, 18}):

a — на поверхности при электропроводности $\kappa \rightarrow \infty$, при $0 < \kappa < \infty$ и при $\kappa = 0$ (без локального тока); *b* — в зависимости от расстояния от поверхности (эквипотенциальные поверхности).

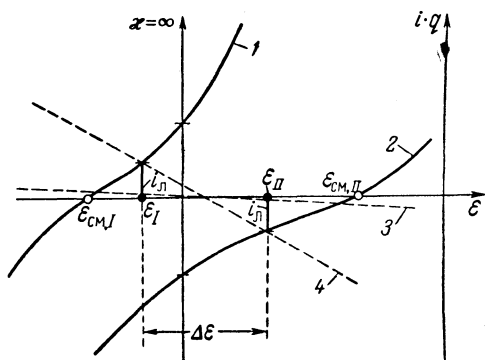


Рис. 344. Зависимость плотности локального тока от напряжения с учетом сопротивления электролита R_{II} (наклон пунктирных прямых равен $2/R_{II}$): 1 — $i_I(\epsilon)$; 2 — $i_{II}(\epsilon)$; 3 — κ очень маленькая; 4 — средняя.

затруднительна. Для этого в первом приближении можно, по-видимому, использовать электролитическое сопротивление параллельно включенных верхушек конусов с суммарными лобовыми поверхностями q_I и q_{II} и высотой $h = r_I + r_{II}$:

$$R_{\text{л}} \approx \frac{2}{\kappa} \cdot \frac{r_I + r_{II}}{\sqrt{q_I \cdot q_{II}}} \quad (5.3)$$

При более тонком разделении анодных и катодных участков пути локальных токов укорачиваются и сопротивление соответственно снижается, что передается уравнением (5.3). Если доля поверхности очень мала, это означает сильное повышение сопротивления. Это обстоятельство также передается уравнением (5.3). Значения r_I и r_{II} в уравнении (5.3) представляют собой средние радиусы поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., Traud W., Z. Elektrochem., 44, 391 (1938).
2. Pourbaix M., Thesis, Delft, 1945.
3. Delahay P., Pourbaix M., van Rysselberghe P., Proc. CITCE, 1950, Mailand, 2, 15 (1951) — Pb; 2, 29 (1951) — Ag; 2, 34 (1951) — Zn; 2, 42 (1951) — O₂; Proc. CITCE, 1951, Bern, 3, 15 (1952) — Al, As, Au, Be, Cd, Co, Hg, Se, Sn, Ti, Tl; J. Electrochem. Soc., 98, 57 (1951) — Pb; 98, 65 (1951) — Ag; 98, 101 (1951) — Zn.
4. Deltombe E., Pourbaix M., Proc. CITCE, 1954, Poitiers, 6, 118 (1955) — Fe.
5. Deltombe E., Pourbaix M., Proc. CITCE, 1954, Poitiers, 6, 124 (1955) — Fe; 6, 133 (1955) — Cd; 6, 153 (1955) — Co.
6. Schmets J., Pourbaix M., Proc. CITCE, 1954, Poitiers, 6, 167 (1955) — Ti.
7. Moussard A. M., Brenet J., Jolas F., Pourbaix M., van Muylde J., Proc. CITCE, 1954, Poitiers, 6, 190 (1955) — Mn.
8. Pourbaix M., Proc. CITCE, 1955, Lindau, 7, 189 (1957) — Fe, Mn.
9. Brown M. G., Proc. CITCE, 1955, Lindau, 7, 244 (1957) — Соединения воды.
10. Deltombe E., de Zoubov N., Pourbaix M., Proc. CITCE, 1955, Lindau, 7, 193 (1957) — Ni; 7, 216 (1957) — Sn; Proc. CITCE, 1956, Madrid, 8, 238 (1958) — Mo; 8, 250 (1958) — W; 8, 258 (1958) — U.
11. van Muylde J., Pourbaix M., Proc. CITCE, 1956, Madrid, 8, 218 (1958) — Mg; Proc. CITCE, 1954, Poitiers, 6, 334 (1955) — Pb.
12. De La Rive, Ann. chim. phys., 43, 425 (1830).
13. Ericson-Auren T., Palmaer W., Z. phys. Chem., 39, 1 (1901); 45, 182 (1903); 56, 689 (1906).
14. Palmaer W., The Corrosion of Metals, v. 1, 1929; v. 2, 1931, Stockholm.
15. Wagner C., Die chemische Reaktion der Metalle, Hdb. d. Metallphysik, Bd. 1, 2, Leipzig, 1940, S. 165—206.
16. Левич В., Фрумкин А. Н., Acta physicochim. URSS, 18, 325 (1943).
17. Jaenicke W., Z. phys. Chem., 191A, 350 (1943).
18. Jaenicke W., Bonhoeffer K. F., Z. phys. Chem., 193, 301 (1944).

ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

§ 184. Характеристика и причины пассивности

Явление пассивности, свойственное очень многим металлам, исследовалось до настоящего времени преимущественно на примере железа. Первые сведения о пассивности железа были получены Гизингером и Берцелиусом¹, а также Шёнбейном². Для объяснения пассивности Фарадей³ предложил теорию окисных покрытий, все еще находящую признание и в наши дни*.

Если потенциал металла, находящегося в активном состоянии, имеет достаточно положительное значение, переход его в раствор происходит непосредственно по реакции $Me \rightarrow Me^{z+} + z \cdot e^{-}$ с одновременной гидратацией ионов. Однако в сильно окислительном электролите или при достаточно высокой плотности анодного тока металл может перейти в пассивное состояние, при котором непосредственному переходу иона металла из металлической решетки в электролит препятствует *беспористый покрывающий слой*.

Тогда металл не соприкасается с электролитом, и скорость его растворения снижается. Это снижение скорости растворения металла в большинстве случаев бывает так велико, что коррозия практически прекращается. В связи с этим пассивность металлов имеет большое значение в технике. Отчетливее всего наступление пассивности заметно при погружении железа в концентрированную азотную кислоту, которая почти совсем не разъедает железо и в которой кусочек железа может находиться неделями, сохраняя, подобно благородному металлу**, блестящую поверхность. Разбавленная азотная кислота, напротив, чрезвычайно активно взаимодействует с железом.

Характерна форма кривой плотность тока — потенциал при переходе металла из активного в пассивное состояние (рис. 345). При потенциалах положительнее потенциала ϵ_{ϕ} , так называемого

* Об историческом развитии учения о пассивности см. 4.

** Благородные металлы при высоких положительных потенциалах также защищены пассивирующими окисными слоями, однако на этот факт обычно обращают мало внимания.

Фладе-потенциала *, на поверхности металла образуется защитный окисный покрывающий слой и при этом, как правило, происходит скачкообразное снижение плотности тока **. Вагнер ⁶ предложил использовать это падение тока как признак пассивности. Однако такое падение тока не всегда связано с образованием беспористого покрывающего слоя, а может наблюдаться и при других электрохимических процессах. Всесторонне удовлетворительное определение пассивности пока еще найти не удалось.

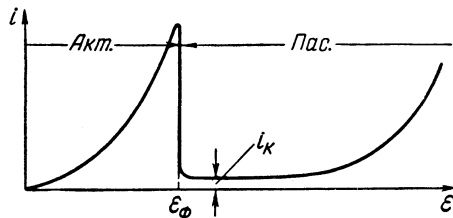


Рис. 345. Характерный вид кривой плотность тока — напряжение, соответствующей переходу металла из активного в пассивное состояние.

По Феттеру ⁷, для характеристики свойств пассивного металла существенны также плотность коррозионного тока i_k , которая рассматривается как скорость растворения пассивирующего слоя в электролите, а также ионная и электронная проводимость пассивирующего слоя. Толщина пассивирующих слоев может быть весьма различной — от значений, соответствующих мономолекулярному слою, до величины порядка 1000 Å.

§ 185. Фладе-потенциал

Фладе-потенциал, характеризующий пассивность, до сих пор исследовался главным образом для железа. Смысл Фладе-потенциала состоит в том, что при потенциалах положительнее этой величины происходит образование пассивирующего слоя, а при

* По имени Фладе ⁵, который впервые нашел этот критический потенциал.

** Относительно природы защитного слоя не существует единой точки зрения. По мнению многих ученых ⁸⁻¹², этот слой имеет адсорбционную природу: для проявления его действия иногда достаточно, чтобы покрытие составляло доли монослоя. Автор монографии и ряд других исследователей придерживаются представлений о фазовой природе пассивирующего слоя. Гл. 6 настоящей монографии посвящена, главным образом, рассмотрению фазовой теории пассивности.

В последнее время получило развитие представление, согласно которому при пассивации металла на его поверхности первоначально происходит адсорбция кислородсодержащих частиц, а затем образуется фазовый слой. По мнению Швабе ¹³⁻¹⁷, применившего метод исследования пассивации в процессе шлифования поверхности металлических образцов, первоначальной пассивности является образование хемосорбированного слоя кислорода на поверхности металла. Образующаяся на этом слое фазовая окисная пленка имеет поры и защитным действием не обладает. (Прим. перев.)

более отрицательных потенциалах — его разрушение*. Этот потенциал был первоначально описан Фладе⁵ и позднее подробно изучен Франком¹⁸ как задержка на кривой спада потенциала во времени в процессе *самопроизвольного активирования*** электрода в серной кислоте (при размыкании цепи). Бонгоффер и Феттер с сотрудниками¹⁹⁻²⁵ определили Фладе-потенциал как задержку на кривой спада потенциала железа в азотной кислоте

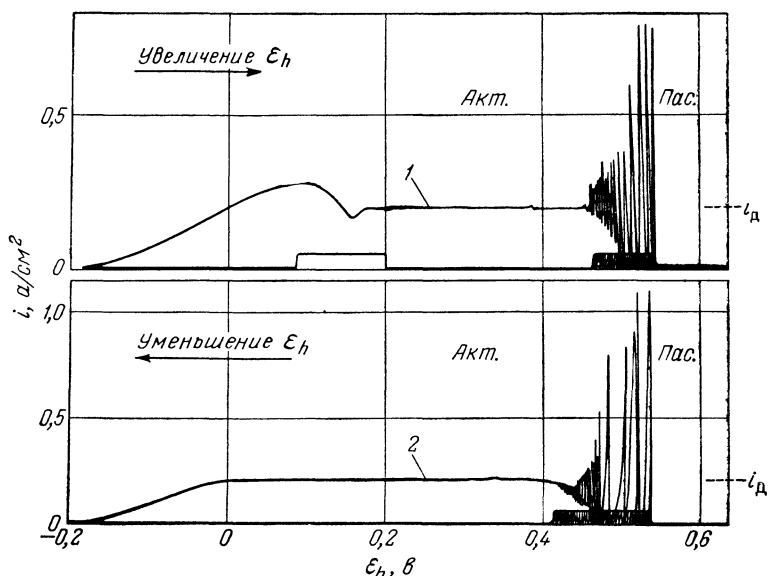


Рис. 346. Измеренные потенциостатическим методом в прямом и обратном направлениях (при $\pm 285 \text{ мв} \cdot \text{мин}^{-1}$) квазистационарные кривые плотность тока — напряжение, соответствующие пассивации (1) и активации (2) железа в 1 н. растворе H_2SO_4 при 25°C и перемешивании (по Франку²⁶).

при активировании катодным током. В виде задержки потенциала при анодной поляризации Фладе-потенциал впервые удалось наблюдать Бонгофферу и Феттеру²³⁻²⁵ при самопроизвольной репассивации железа в концентрированной азотной кислоте.

* В общем случае потенциалы, при которых происходит пассивация активного и активация пассивного металла, не совпадают. Поэтому в действительности следует различать потенциал пассивации и потенциал активации металла. По смыслу определения, данного в работе⁵, Фладе-потенциал является потенциалом активации. (Прим. перев.)

** После выключения анодного тока, поддерживающего металл в пассивном состоянии, потенциал смещается в отрицательном направлении, претерпевая задержку при значении Фладе-потенциала, и доходит до значений, соответствующих активному состоянию металла.

Позднее Франк²⁶ методом потенциостатического снятия кривых плотность тока — напряжение (рис. 346) установил хорошее соответствие между значениями Фладе-потенциала, полученными при пассивировании и при активировании, что вытекало уже из данных измерений Бонгоффера и Феттера²³⁻²⁵ и использовалось при толковании механизма процесса. Потенциостатический метод еще раньше был применен Бартлеттом²⁷, который также исследовал пассивацию железа и получил аналогичные кривые.

Для железа, по Франку¹⁸, в области рН от 0,3 до 4 имеет место следующая зависимость Фладе-потенциала от рН:

$$\epsilon_{\Phi} = 0,58 - 0,058 \text{ рН} \quad (6. 1)$$

которая согласуется с данными Фладе⁵ для рН от 0 до 2 (рис. 347)*. Вайлю и Бонгофферу³⁰ удалось подтвердить справедливость уравнения (6. 1) вплоть до значения рН = 6. Из исследований Хойслера, Вайля и Бонгоффера³¹ следует, что при использовании уравнения (6. 1) для определения Фладе-потенциала в щелочном растворе можно получить его значения, характеризующие конец окисления первичного окисла или начало восстановления пассивирующего окисла. Этот вывод очень важен для специального теоретического толкования Фладе-потенциала для железа (см. § 193). Таким результатам не противоречат и данные Кабанова и Лейкис³² и Лосева и Кабанова³³. Опыты Карлледжа^{34, 35} в слабокислых и нейтральных растворах, содержащих хроматы, молибдаты, вольфраматы и пертехнециаты, также подтверждают уравнение (6. 1). Значения Фладе-потенциалов для различных металлов, в зависимости от рН, представлены на рис. 347. Из этих данных можно сделать вывод, что в щелочных растворах³¹⁻³³ образование первичного пассивирующего слоя происходит примерно при потенциале водородного электрода в том же растворе (рис. 347).

Для никеля Арнольдом и Феттером³⁶ были получены потенциостатические кривые плотность тока — напряжение, подобные изображенным на рис. 345 и 346. Максимумы этих кривых удовлетворяют соотношению

$$\epsilon_{\Phi} = E_0 - 0,058 \text{ рН} \quad (6. 2)$$

(см. рис. 347)**. Зависимость потенциала начала образования или восстановления окисных слоев от рН, описываемая уравнением

* Следует отметить, что в ряде работ²⁸ для определенных сред были получены иные значения констант в уравнении (6. 1). Кроме того, как было показано в недавних работах Фреймана и Колотыркина²⁹, в сульфатных и перхлоратных растворах при постоянной концентрации анионов потенциал пассивации железа вообще не зависит от кислотности. (Прим. перев.)

** Пока исследовано только в области рН от 0,3 до 3.

(6. 2), была получена Феттером и Берндтом³⁷ также для палладия, золота и платины (рис. 347), для чего использовались кри-

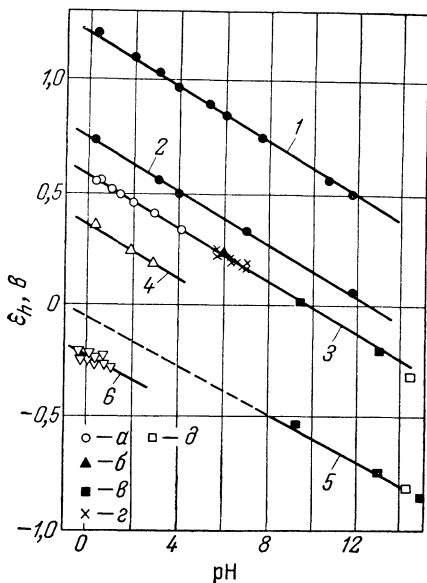


Рис. 347. Зависимость экспериментально найденных значений Фладе-потенциала E_F для различных металлов от pH раствора:

1 — Au, при $i = -5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (по Феттеру и Берндту); 2 — Pd, при $i = -20 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (по Феттеру и Берндту); 3 — Fe (α — по Франку, β — по Вайлю и Бонгофферу, γ — по Хойслеру, Вайлю и Бонгофферу, δ — по Карлледжу); 4 — Ni (по Феттеру и Арнольду); 5 — Fe (ϵ — по Хойслеру, Вайлю и Бонгофферу; θ — по Кабанову с сотр.); 6 — Cr (по Роха и Леннартцу)

Наиболее правдоподобным предположением относительно природы Фладе-потенциала является представление о нем как о *потенциале окисного электрода****, т. е. потенциале электрода вто-

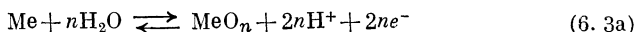
* Правда, Роха и Леннартц³⁹ указывают значение 116 мВ на единицу pH. Однако из их измерений также следует значение 58 мВ на единицу pH (см. рис. 347).

** По неопубликованным данным.

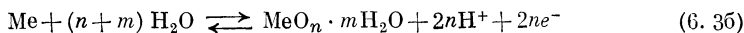
*** В соответствии со сказанным выше (см. сноску ** на стр. 797) такое заключение неоднозначно. Если же учесть результаты работ Фреймана и Колотыркина²⁹, которые к моменту написания монографии еще не были известны, то для железа этот вывод в общем случае нельзя считать правильным. (Прим. перев.)

вые заряды. Для хрома потенциалы пассивации и активации были определены Мюллером и Купром³⁸ и Роха и Леннартцем³⁹. Эти значения близки друг к другу и смещаются в отрицательном направлении с ростом pH. Колотыркину⁴⁰ удалось подтвердить справедливость уравнения (6. 2) для потенциала пассивации хрома в серной кислоте при концентрациях от 1 н. до 0,01 н.* Нормальный потенциал E_0 имеет значение $-0,25 \text{ в}$. Для титана Рюдигер и Фишер⁴¹ определили значительно более сильную зависимость потенциала активации от pH, чем это следует из уравнения (6. 2). Правда, измерения проводились в плавиковой кислоте, являющейся комплексообразователем. Для растворения титана в чистой серной кислоте Феттер и Олснер** нашли потенциостатические кривые плотность тока — напряжение, типичные для перехода из активного в пассивное состояние и похожие на данные рис. 345 и на кривые для никеля³⁶.

рого рода. Таким электродам соответствуют суммарные электродные реакции:



или



первая из которых связана с образованием окисных, а вторая — гидроокисных слоев. В соответствии с уравнением (1. 47), зависимость потенциала от pH для каждой из этих суммарных реакций описывается уравнением (6. 2), независимо от состава окисла или гидроокиси. В табл. 15 приведены нормальные потенциалы $E_{0, h}$ окисных электродов, рассчитанных на основе энтальпий образования и энтропий участвующих в реакции веществ. Так как эти термодинамические величины известны иногда лишь весьма неточно, многие из приведенных значений также недостаточно надежны.

ТАБЛИЦА 15

Рассчитанные нормальные потенциалы $E_{0, h}$ окисных электродов
(по ΔG) *

Электрод	$E_{0, h}, \text{ в}$	Электрод	$E_{0, h}, \text{ в}$	Электрод	$E_{0, h}, \text{ в}$
Au/Au ₂ O ₃	+1,45	Co/CoO	+0,10	Si/SiO ₂	-0,86
Ag/Ag ₂ O	+1,18	Ni/NiO	+0,08	Ti/TiO ₂	-0,86
Pt/Pt(OH) ₂	+0,98	Mn/MnO ₂	+0,03	V/V ₂ O ₃	-1,02
Ir/IrO ₂	+0,93	Cd/CdO	+0,01	Ge/GeO	-1,12
Hg/HgO	+0,926	Mo/MoO ₂	-0,04	Ce/CeO ₂	-1,13
Pd/PdO	+0,87	Fe/Fe ₃ O ₄	-0,08	Al/Al ₂ O ₃	-1,35
Os/OsO ₄	+0,85	Sn/SnO ₂	-0,11	Zr/ZrO ₂	-1,43
Cu/Cu ₂ O	+0,42	Zn/ZnO	-0,42	Hf/HfO ₂	-1,57
Bi/Bi ₂ O ₃	+0,38	Cr/Cr ₂ O ₃	-0,60	Be/BeO	-1,76
Pb/PbO	+0,25	Nb/Nb ₂ O ₅	-0,65	Mg/MgO	-1,77
As/As ₂ O ₃	+0,23	Na/Na ₂ O	-0,74	Th/ThO ₂	-1,79
Sb/Sb ₂ O ₃	+0,15	Ta/Ta ₂ O ₅	-0,81	Ca/CaO	-1,90

* В основном для расчета использовались данные Латимера ⁴².

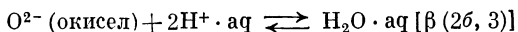
Некоторые из указанных в табл. 15 электродов используются для определения величин pH. Экспериментальные значения $E_{0, h}$ удовлетворительно согласуются с приведенными в табл. 15, как, например, $E_{0, h}$ для электродов Ag/Ag₂O, Hg/HgO, Sb/Sb₂O₃ и Bi/Bi₂O₃ равны соответственно +1,180 в, +0,9255 в, +0,1445 в и +0,388 в. Значения $E_{0, h}$ для Au, Pd (а также Pt) довольно близки к представленным на рис. 347 значениям Фладе-потенциала. Величина $E_{0, h}$ для железа из табл. 15 хорошо совпадает с потенциалом образования первичного пассивирующего окисла

в щелочном растворе (см. рис. 347). Однако для кислого раствора экспериментальное значение Фладе-потенциала ϵ_{Φ} отклоняется от рассчитанного на $+0,64$ в, на что указывал уже Бонгоффер²⁰. Это отклонение послужило поводом для многочисленных исследований (см. § 193).

Не все из приведенных в табл. 15 электродов могут практически реализоваться. Возможно, что это связано со способностью окислов растворяться в электролите, что должно приводить к нарушению равновесий (6. 3). Предельный случай в этом отношении мог бы иметь место при растворении щелочных металлов, окислы которых всегда растворяются с очень высокой скоростью. Торможение растворения металла может быть связано с крайне низкой скоростью растворения его окислов в электролите. В этом случае потери, возникающие за счет растворения окислов, должны компенсироваться анодным током (так называемая плотность коррозионного тока i_{κ}). В условиях, когда электролит насыщен окислом (или гидроокисью), скорость растворения (i_{κ}) равна нулю (например, HgO в щелочном растворе).

Однако даже в том случае, когда соответствующий электролит не насыщен окислом, растворение также может сильно тормозиться, в результате чего величина i_{κ} может стать очень малой. Это могло бы наблюдаться для большинства пассивирующих слоев, особенно в кислых растворах. Таким образом, здесь окисел не находится в полном равновесии с электролитом. Однако, по Феттеру^{43, 44}, зависимость Фладе-потенциала от pH и обратимый потенциал можно определять по уравнению (6. 2). Это кажущееся противоречие имеет столь важное значение, что вопрос требует более детального рассмотрения.

Для такого обсуждения необходимо привлечь фазовую диаграмму (см. рис. 316) для электрода второго рода, в котором $A = O^{2-}$ (или $A = OH^{-}$). Разность потенциалов $\epsilon_{1, 2a} = \Phi_1 - \Phi_{2a}$, соответствующая реакции на границе металл/окисел, устанавливается в том случае, когда переход α (1, 2a) ионов металла осуществляется равновесно. Для трактовки разности потенциалов на границе окисел/электролит в условиях, когда электролит не насыщен окислом (или гидроокисью), целесообразно использовать представления Енике⁴⁵ (см. рис. 319). При предположении, что плотность тока обмена кислородного равновесия



значительно выше, чем та же величина для равновесия металлических ионов Me^{z+} (окисел) $\rightleftharpoons Me^{z+} \cdot aq [\alpha, (2\delta, 3)]$, разность равновесных потенциалов $\epsilon_{2\delta, 3} = \Phi_{2\delta} - \Phi_3$ для реакции O^{2-} (окисел) $+ 2H^{+} \cdot aq \rightleftharpoons H_2O \cdot aq$ сохраняется также и при заметной

плотности тока (скорости) растворения i_k *. Но это означает, что при предположении о равновесии внутри пассивирующего слоя (2а, 2б) уравнение (6. 2) со значениями нормальных потенциалов $E_{o, h}$ из табл. 15 сохраняет свою силу и для электролитов, не насыщенных окислом ($i_k \neq 0$). В этом случае потенциал окисного электрода не определяется концентрацией ионов металла в электролите, как это наблюдал Феттер^{43, 46} для пассивного железа и Феттер и Арнольд⁴⁷ для пассивного никеля.

§ 186. Коррозия в пассивном состоянии

По Феттеру⁴⁸, коррозию пассивных металлов *нельзя* свести к активному растворению металла в порах. Об этом свидетельствуют количественные наблюдения, приводящие к «субатомарным» размерам «пор»⁴⁸, а также качественное состояние продуктов коррозии или соотношение между толщиной слоя, потенциалом и скоростью коррозии (см. § 187). Поэтому коррозию пассивного металла нужно рассматривать как *растворение беспористого пассивирующего слоя* в электролите, имея в виду, что в отсутствие внешнего тока анодный процесс, идущий на восполнение растворяющегося пассивирующего слоя, компенсируется катодной реакцией восстановления окислителя ** (например, растворение железа в азотной кислоте или щелочном электролите, содержащем кислород).

Согласно представлениям Феттера⁴⁸, в электролите, свободном от окислителей ***, скорость коррозии в стационарных условиях может определяться *плотностью анодного коррозионного тока i_k* , который должен протекать через металл для поддержания его в пассивном состоянии. Эта плотность анодного тока i_k вызывает образование слоя с той же скоростью, с какой он растворяется. В соответствии с данными рис. 316, процесс можно представить следующим образом: некоторое количество ионов металла, которые, двигаясь через пассивирующий слой ****, подходят к фазовой границе окисел/электролит, переходят далее через фазовую границу в электролит (электрохимическая реакция

* Плотность тока растворения $i_p = i_k$ (см. рис. 319) при отсутствии ионов металла в электролите ($c_{Me} = 0$) соответствует точке пересечения кривых 2 и 1". Когда кривая 1 очень пологая, а кривая 2 отвесна, точке пересечения соответствует лишь крайне низкое перенапряжение, мало зависящее от c_{Me} .

** У автора: «катодной окислительно-восстановительной реакцией».
(Прим. перев.)

*** У автора: «свободном от окислительно-восстановительной системы».
(Прим. перев.)

**** В сильном электрическом поле.

перехода *). Тогда суммарный процесс O^{2-} (окисел) + $2H^+ \cdot aq \rightleftharpoons H_2O \cdot aq$ макроскопически не протекает, но определяет разность потенциалов на фазовой границе окисел/электролит.

По данным Франка и Вайля⁴⁹, а также Феттера⁴⁸, плотность коррозионного тока i_K для пассивного железа в широкой области потенциалов не зависит от потенциала ϵ_h (рис. 348). Такая независимость была четко установлена Хойслером, Вайлем и Бонгоффером³¹ также для щелочных растворов. Для объяснения такого постоянства i_K существуют два возможных предположения,

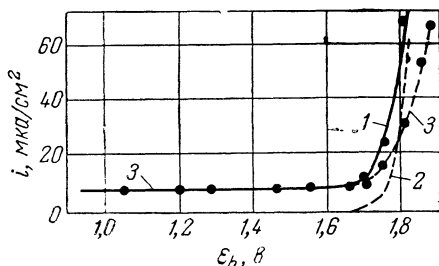


Рис. 348. Стационарная кривая плотность тока — напряжение (1) и парциальные кривые выделения O_2 (2) и растворения пассивного железа (3) в 1 н. растворе H_2SO_4 при $25^\circ C$ (по Франку и Вайлю⁴⁹).

соединением FeO^+ по реакции $Fe_2O_3 + 2H^+ \cdot aq \rightleftharpoons 2FeO^+ \cdot aq + H_2O$ и последующее гомогенное превращение FeO^+ в тонком реакционном слое δ_p электролита у поверхности, например по реакции $FeO^+ + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$. В соответствии с таким толкованием, i_K является предельной плотностью тока i_p гомогенной реакции (см. § 68 и 70).

Из экспериментальных данных Феттера следует, что в области рН от 0,5 до 4 плотность коррозионного тока зависит от рН по уравнению

$$\lg i_K = -0,84 \cdot \text{pH} + \lg i_{K,0} \quad (6.4)$$

В сильно щелочных растворах значения i_K снова возрастают³¹. Как показали Хойслер, Вайль и Бонгоффер³¹, значения i_K зависят также от природы анионов раствора^{***}. По данным Фет-

* Это не дает нам права утверждать, что «индивидуумами» являются одни и те же ионы.

** Изменение ϵ_h происходит вследствие изменения разности потенциалов внутри слоя.

*** В обоих случаях комплексообразование с участием ионов железа могло бы вызвать увеличение i_K .

причем на основании экспериментальных данных до сих пор не удалось сделать однозначного вывода в пользу одного из них. Феттер⁵⁰ объясняет это постоянство тем, что разность потенциалов $\epsilon_{2e,3}$ (рис. 301) определяется только реакцией O^{2-} (окисел) + $2H^+ \cdot aq \rightleftharpoons H_2O \cdot aq$ и потому не зависит от общего потенциала ϵ_h пассивного электрода **. Этим объясняется и независимость скорости i_K реакции перехода Fe^{3+} (окисел) $\rightarrow Fe^{3+} \cdot aq$ от ϵ_h . Шоттки⁵¹ предполагает насыщение электролита у поверхности электрода

тера⁶⁰, в кислых растворах пассивное железо растворяется на $100 \pm 2\%$ до Fe^{3+} . При этом методом введения в раствор добавок Fe^{2+} можно также экспериментально доказать, что ионы Fe^{3+} являются первичными продуктами коррозии*.

Сильное влияние ионов Cl^- на пассивационные свойства железа и на i_k ^{48, 52} объясняется, по Энгелю⁵³, разрушением пассивирующего слоя с образованием питтингов**.

Для объяснений явлений, наблюдающихся при растворении окислов железа, Прайор и Эванс^{58, 59}, Энгель⁶⁰ и М. Пражак и В. Пражак⁶¹ провели ряд интересных опытов в самых различных условиях.

В электрохимическом поведении и, в частности, в величинах i_k для пассивных железа и никеля, химически очень сходных между собой, наблюдаются существенные различия. Для никеля Феттер и Арнольд⁴⁷ установили сильную зависимость i_k от потенциала, как это показано на рис. 349, где представлены данные для различных значений рН. При этом в области потенциалов, близких к потенциалу выделения кислорода, был обнаружен своеобразный максимум. Подобные явления были обнаружены М. Пражаком, В. Пражаком и Чигалом⁶² для различных хромоникелевых сталей. Окамото и сотрудники⁶³ нашли, что при температурах 40 и 70 °С для пассивного никеля в узкой области потенциалов плотность коррозионного тока i_k также не зависит от потенциала, что, однако, не подтвердилось в исследованиях Феттера и Арнольда⁴⁷. Необходимо отметить, что Колотыркиным⁴⁰ была найдена значительно бóльшая величина плотности коррозионного тока i_k ***.

Хром и сплавы железа с хромом потенциостатически подробно были исследованы Оливьером⁶⁴ и Пражаком⁶². На рис. 350 представлены соответствующие данные Оливьера⁶⁴. Эти данные качественно согласуются с полученными Колотыркиным⁴⁰ для чистого хрома. Гальваностатические кривые плотности тока —

* Таким образом, последовательные реакции Fe^{2+} (окисел) $\rightarrow \text{Fe}^{2+} \cdot \text{aq}$; $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{aq} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \cdot \text{aq} + e^-$ исключаются.

** Важный вклад в развитие представлений о роли анионов в процессе пассивации и нарушения пассивности внесли работы Швабе и сотрудников^{15, 54}. Используя радиохимический метод определения адсорбции анионов^{55, 56}, авторы показали, что анионы могут проникать через поры окисной пленки (см. сноску** на стр. 797) и вытеснять хемосорбированный кислород с поверхности металла. В свете этого результата при пассивации имеет место конкуренция между растворением металла, покрытием его пассивирующим слоем хемосорбированного кислорода и вытеснением кислорода анионами⁵⁷.

(Прим. перев.)

*** Возможно, что в этих исследованиях не было достигнуто стационарное состояние, требующее для своего установления много времени.

напряжение для сплавов Fe — Cr в нейтральных растворах были измерены Улигом и Вудсайдом⁶⁵ *. Как установили Оливер⁶⁴ и Пражак⁶², продукты коррозии, образующиеся в двух различных областях пассивного состояния сплавов (при потенциа-

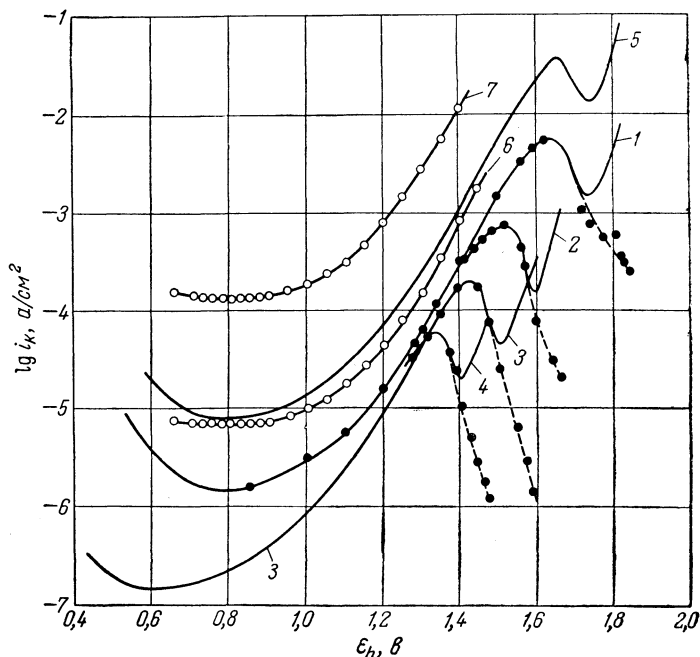


Рис. 349. Зависимость стационарной плотности коррозионного тока на пассивном никеле от потенциала для различных температур и pH раствора [по Феттеру и Арнольду⁴⁷ (1—5) и Окамото, Кобаяши, Нагаяма и Сато⁶³ (6—7)]:

Сплошные кривые — измеренные стационарные поляризационные кривые, включающие область выделения кислорода.

Точки — определенные аналитическим методом скорости растворения.

Состав растворов: 1, 5, 6 и 7 — 1 н. H_2SO_4 (pH = 0,3); 2 — 0,1 н. H_2SO_4 + 0,45 М K_2SO_4 (pH = 1,85); 3 — 0,01 н. H_2SO_4 + 0,495 М K_2SO_4 (pH = 2,93); 4 — 0,001 н. H_2SO_4 + 0,5 М K_2SO_4 (pH = 3,93).

Температура: 1—4—25 °С; 5, 6—40 °С; 7 — 70 °С.

лах отрицательное и положительное значения $\epsilon_h \approx 1,2$ в), различны. Кроме ионов Fe^{3+} в области потенциалов пассивного состояния (при $\epsilon_h < 1,2$ в) образуются ионы Cr^{3+} , а в области потенциалов $\epsilon_h > 1,2$ в (транспассивное состояние) — ионы CrO_4^{2-} .

* Правда, из-за применения гальваностатического метода на этих кривых отсутствует интересная область крайне низких скоростей коррозии.

Сплавы Fe — Cr, содержащие от 30 до 35% хрома, ведут себя как чистый хром. По данным Пражака⁶², для сплавов Fe—Cr с содержанием хрома от 16 до 18% характерно появление отчетливых максимумов в области потенциалов транспассивного состояния.

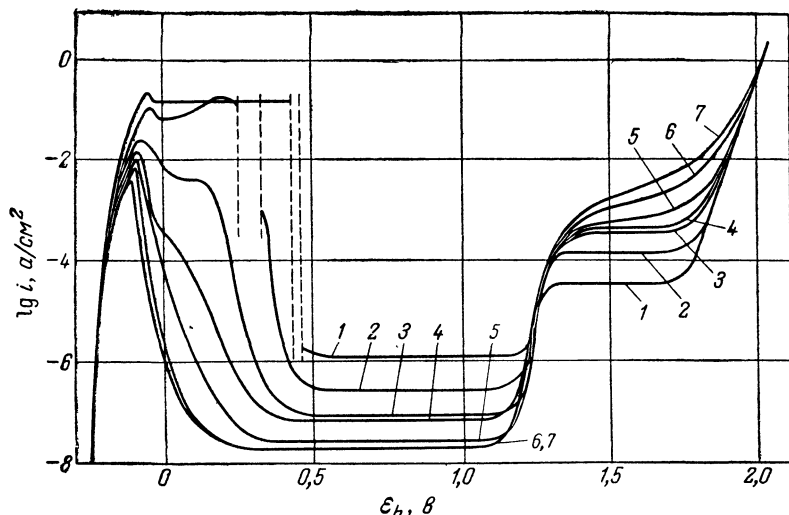


Рис. 350. Кривые плотность тока — потенциал, измеренные потенциостатически на различных сплавах Fe — Cr в 10%-ном растворе (~2 н.) H_2SO_4 (по Оливьеру⁶⁴):

1 — [Cr]=2,8%; 2 — 6,7%; 3 — 9,5%; 4 — 12%; 5 — 14%; 6 — 16%; 7 — 18%.

Такое поведение сплавов М. Пражак и В. Пражак объясняют поверхностным растворением пассивирующего слоя, сопровождающимся переходом ионов Cr^{3+} этого слоя в раствор в виде ионов CrO_4^{2-} . При этом предполагается, что в определенных областях на поверхности пассивирующего слоя могут образовываться неповрежденные слои окиси железа со структурой шпиннели^{66, 67} * ($Cr < 15,5\%$; $Cr^{3+} : Fe^{3+} = 1 : 3$). При содержании хрома 30,7% и более ($Cr^{3+} : Fe^{3+} \geq 1 : 1$) сплошное покрытие поверхности окисью железа становится стехиометрически невозможным.

Для благородных металлов также удалось получить кривые, соответствующие данным, приведенным на рис. 345, 346 или 350. Франк⁶⁸ ** нашел, что при растворении золота в HCl в области

* Шпиннель имеет состав $MeO \cdot Me_2O_3$, следовательно, состав смешанной шпиннели хром — железо имеет вид $FeO \cdot (Fe, Cr)_2O_3$.

** А также по неопубликованным данным У. Франка и К. Хоппе.

Фладе-потенциала наблюдается быстрое уменьшение плотности коррозионного тока с одновременным образованием ионов AuCl_4^- . В 1 н. растворе H_2SO_4 , в котором ионы Au^{3+} не связываются в комплексы, Феттеру и Берндту³⁷ с помощью спектроскопических методов не удалось обнаружить коррозию. Исключение составляет только палладий при растворении в 1 н. растворе H_2SO_4 в очень узкой области потенциалов, предшествующей пассивации. Уже в 0,1 н. растворе H_2SO_4 такую коррозию палладия больше не удалось наблюдать, так как с ростом pH раствора значение $\epsilon_{\text{Ф}}$ сдвигается в отрицательном направлении. Аналогичное поведение обнаружили также Тишер и Геришер⁶⁹ для серебра в аммиачном растворе. Только при очень положительных потенциалах в области выделения кислорода пассивный металл часто снова начинает корродировать. При более отрицательных потенциалах Феттеру и Берндту³⁷ не удалось обнаружить коррозию золота, палладия и платины в серной кислоте.

Пассивирующий слой на алюминии, который, по Прайору⁷⁰, состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, растворяется в не очень сильно кислых или в более крепких щелочных электролитах, по-видимому, с такой ничтожной скоростью, что ее нельзя измерить. Однако в сильно щелочных электролитах алюминий, несмотря на все еще сохраняющееся пассивное состояние, хорошо растворяется с выделением водорода. Коррозия пассивного алюминия в растворах, содержащих ионы Cl^- , исследовалась Мазингом и Эргангом⁷¹.

По данным Страуманиса⁷², пассивирующий слой на титане (TiO_2) в кислотах, не являющихся комплексообразователями, также растворяется чрезвычайно медленно. Однако, несмотря на это, Феттер и Олснер* нашли, что поведение титана в 1 н. растворе H_2SO_4 соответствует данным рис. 345. В растворах HF , как это следует из данных Рюдигера и Фишера⁴¹, пассивирующий окисел на титане растворяется с весьма высокой скоростью $i_{\text{к}}$. При этом потенциостатические кривые плотность тока — потенциал аналогичны представленным на рис. 345 и 350. Значение $i_{\text{к}}$ возрастает с ростом концентрации плавиковой кислоты.

§ 187. Образование и ионная проводимость пассивирующих слоев

Рост беспористого слоя, характерного для пассивных металлов, может происходить только при прохождении через этот слой образующих его катионов или анионов либо ионов обоих видов. Для этого внутри слоя должен существовать градиент кон-

* Неопубликованные данные.

центраций (точнее — активностей) $\frac{da_j}{d\xi}$ или градиент потенциала поля $\frac{d\varphi}{d\xi}$. На основе таких представлений Вагнер⁷³⁻⁷⁵ * развил теорию окисления металлов, которую целесообразно применить также для объяснения процессов роста пассивирующих слоев в электролите. Движение ионов в пассивирующем слое определяется величиной градиента $\frac{d\eta}{d\xi}$ электрохимического потенциала η_j иона S_j внутри пассивирующего слоя

$$\frac{d\eta_j}{d\xi} = \frac{d\mu_j}{d\xi} + z_j F \cdot \frac{d\varphi}{d\xi} \quad (6.5)$$

При комнатной температуре характеристикой движения ионов практически служат не столько градиенты концентраций, сколько разности электрических потенциалов внутри слоев.

При значительных напряженностях поля порядка 10^6 — 10^7 в·см⁻¹ ионный ток внутри слоев не подчиняется больше закону Ома. Фервей⁷⁷ и позднее Мотт^{78, 79} и Кабрера^{80, 81} для объяснения законов роста беспористого слоя вывели на основании экспериментальных данных Гюнтершульца и Бетца⁸² уравнение экспоненциальной зависимости плотности ионного тока i от напряженности поля $\Delta\varphi/\delta$ ($\Delta\varphi$ — разность потенциалов внутри слоя, δ — толщина слоя):

$$i = i_0 \cdot e^{\beta \frac{\Delta\varphi}{\delta}} = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \cdot a \cdot \frac{\Delta\varphi}{\delta}} = \nu n V \cdot e^{-\frac{E_0 - \alpha z F a \Delta\varphi / \delta}{RT}} \quad (6.6)$$

В соответствии с данными рис. 351 энергия активации, необходимая для изменения положения иона, снижается под действием электрического поля на величину $\alpha z F \cdot \Delta\varphi \cdot a / \delta$. Расстояние a означает скачкообразное удаление иона при изменении его положения, z — заряд (валентность) иона, α соответствует «коэффициенту перехода» (в большинстве случаев $\alpha \sim 0,5$).

Для оценки зависимости ионного тока и толщины слоя δ от потенциала e_h пассивного электрода необходимо прежде всего

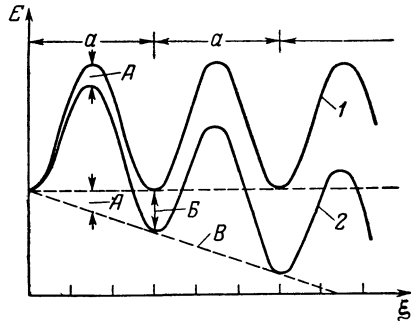


Рис. 351. Зависимость энергии перемещающегося иона от его расстояния от поверхности в отсутствие (1) и при наличии (2) электрического поля, объясняющая смысл обратного логарифмического закона роста [см. ур. (6.6)]:

$$A - \Delta E = \alpha z F \Delta\varphi \cdot \frac{a}{\delta}; \quad B - \Delta E = z F \Delta\varphi \cdot \frac{a}{\delta}; \\ B - \Delta E = -z F \Delta\varphi (\xi).$$

* Сравни также 76.

рассмотреть влияние разности потенциалов $\Delta\phi$ внутри пассивирующего слоя на электродный потенциал ϵ_h . Для этого можно использовать фазовую схему (рис. 352), аналогичную представленной на рис. 316. Равновесия α (1, 2a) и β (2б, 3) при наличии равновесий α (2a, 2б) и β (2a, 2б) приводят, в соответствии с изложенным в § 185, к Фладе-потенциалу как потенциалу окисного электрода. При этом равновесие между областями 2a и 2б означает, что в окисле не существует никакой разности потенциалов ($\Delta\phi =$

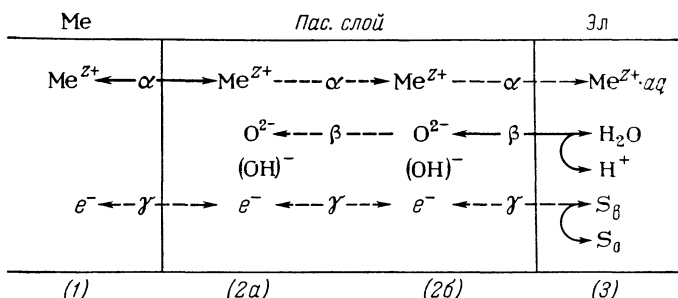


Рис. 352. Схема перехода ионов через фазовые границы системы металл — пассивирующий слой — электролит для различных возможных суммарных реакций (по Феттеру⁴⁴).

$= 0$). Появляющуюся внутри пассивирующего слоя разность потенциалов $\Delta\phi$ при сохранении равновесий α (1, 2a) и β (2б, 3) на фазовых границах нужно, по мнению Феттера^{43, 44}, прибавить к обратимому потенциалу окисного электрода (ϵ_Φ), т. е.

$$\epsilon_h = \epsilon_\Phi + \Delta\phi \quad (6.7)$$

Такое распределение потенциала представлено также на рис. 353.

Увеличение $\delta_2 - \delta_1$ толщины слоя при постоянном ионном токе приводит в соответствии с уравнениями (6.6) и (6.7) к повышению разности потенциалов $\Delta\phi$ и вместе с тем к росту электродного потенциала ϵ_h (см. рис. 353), так как постоянство i означает постоянство напряженности поля $\Delta\phi/\delta$. Анодный ионный ток i вызывает рост слоя по закону Фарадея. Если в то же время слой растворяется со скоростью i_K , то на построение слоя расходуется только часть тока i , равная $i - i_K$. Тогда скорости роста толщины слоя и потенциала описываются уравнением

$$\frac{d\delta}{dt} = (i - i_K) \frac{M}{nFs\delta} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\epsilon}{dt} \quad (6.8)$$

где M — молекулярный вес; n — валентность электродной реакции; s — плотность слоя; δ — коэффициент шероховатости; E — напряженность поля.

При выводе уравнения (6. 8) предполагалось, что i является только ионным, но не электронным током.

При независимости плотности коррозионного тока i_K от потенциала (или при $i_K = 0$) уравнение (6. 8) означает, что для электролитов, свободных от окислительно-восстановительных систем*, потенциал линейно растет со временем. Гюнтершульце и Бетц⁸² установили эту зависимость для анодного окисления алюминия, висмута, ниобия, тантала, титана и церия. Напряженности

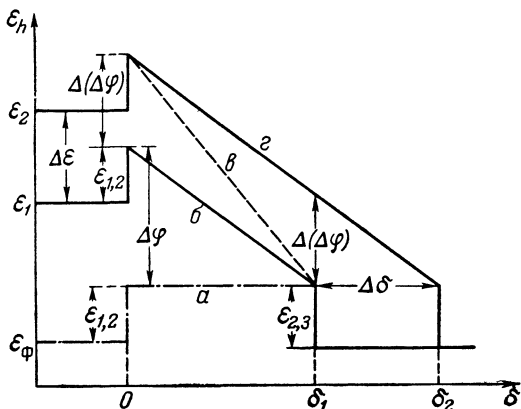


Рис. 353. Схематическое распределение потенциала в пассивирующем слое (по Феттеру⁴⁶):

a — при Фладе-потенциале ϵ_Φ ($i = 0$); b — при потенциале $\epsilon_1 > \epsilon_\Phi$ ($i = i_K$, стационарная толщина слоя δ_1); g — после повышения потенциала до $\epsilon_2 > \epsilon_1 > \epsilon_\Phi$ ($i > i_K$, рост слоя); g — при потенциале ϵ_2 ($i = i_K$, стационарная толщина слоя δ_2 в результате прироста толщины слоя $\Delta\delta$).

поля, которые можно рассчитать непосредственно из пропущенного количества электричества при стехиометрическом пересчете на толщину слоя [см. ур. (6. 8)] и из повышения потенциала (см. рис. 353), лежат в области значений от 10^6 до 10^7 в.см⁻¹. Для тантала такое поведение пассивирующего слоя (Ta_2O_5) было подробно изучено Вермилья^{83, 84}, который установил требуемую уравнением (6. 8) линейность между толщиной слоя и временем (или потенциалом). Соответствующий пример показан на рис. 354.

Из температурной зависимости плотности тока i , по теории Мотта и Кабреры⁷⁸⁻⁸¹ [см. ур. (6. 6)], вытекает зависимость энергии активации от напряженности поля:

$$E_a = E_0 - \alpha z F a \Delta\varphi / \delta$$

* Электронный ток протекать не должен, следовательно, в рассматриваемой области потенциалов никакие окислительно-восстановительные реакции не протекают.

Исследования Вермилья⁸⁵ подтвердили эту зависимость. Однако, как следует из рис. 355, при напряженности поля $6 \cdot 10^6$ в.см⁻¹ на кривой линейной зависимости E_a от $\Delta\varphi/\delta$ наблюдается перелом, который обнаруживается также и на кривой зависимости множителя $i_0^* = \nu nV = i_0 \cdot e^{E_0/RT}$ [см. ур. (6. 6)] от $\Delta\varphi/\delta$. Вермилья и соотрудники⁸⁶ количественно показали, что такое поведение можно объяснить влиянием напряжен-

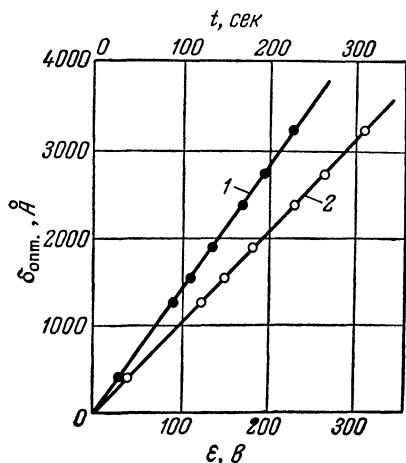


Рис. 354. Зависимость толщины аноднообразованного (при $i = 8$ ма·см⁻², $E = 7,5 \cdot 10^6$ в.см⁻¹) пассивирующего слоя (Ta_2O_5) на Та при 19 °С от потенциала (1) и от времени (2) (по Вермилья⁸³):

1 — δ (ε); 2 — δ (t).

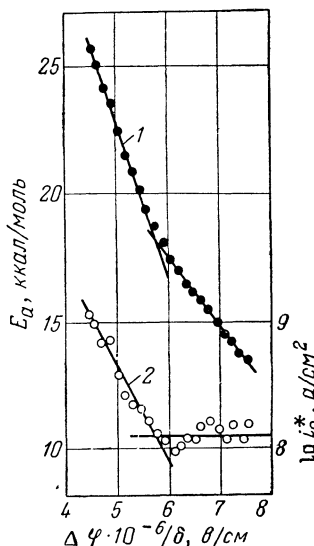


Рис. 355. Зависимость кажущейся энергии активации (1) и величины i_0^* (2) уравнения (6. 6) от напряженности поля для ионной проводимости; пассивирующий слой (Ta_2O_5) на Та при 0 °С (по Вермилья⁸⁵).

ности поля на концентрацию n перемещающихся ионов тантала в междоузлиях. При значениях $\Delta\varphi/\delta$ выше $6 \cdot 10^6$ в.см⁻¹ эти концентрации, а вместе с ними и величины i_0^* становятся независимыми от напряженности поля (см. рис. 355). Образование ионов в междоузлиях связано с зависящей от силы поля энергией активации E_z , которая накладывается на величину $E_0 - \alpha z F a \Delta\varphi/\delta$. Пространственный заряд по краям пассивирующего слоя, влияние которого исследовалось Дьюальдом⁸⁷, по данным Вермилья^{85, 86}, не имеет никакого значения.

На основании линейного роста потенциала во времени по уравнению (6. 8) Феттеру⁴⁶ удалось доказать, что внутри пассивирующего слоя на железе также существует очень высокое падение

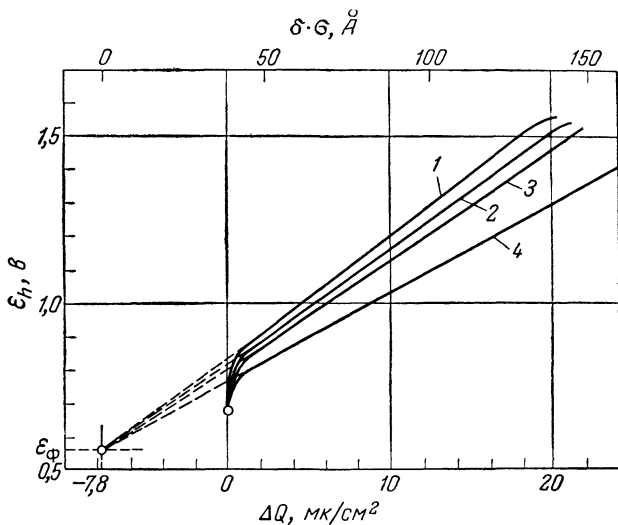


Рис. 356. Зависимость потенциала пассивного железа в 1 н. растворе H_2SO_4 при $25^\circ C$ от количества электричества, прошедшего через электрод в процессе анодного построения пассивирующего слоя (по Вайлю ⁸⁸):

1 — $i = 41,4 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$; 2 — $33,3$; 3 — $25,0$; 4 — $16,7$. (Плотность тока повышалась от исходного значения $i = i_K = 7,0 \text{ мка} \cdot \text{см}^{-2}$, соответствующего стационарному состоянию электрода при $\varepsilon = +0,68 \text{ в}$, до различных плотностей тока i . См. также Феттер ⁸⁹).

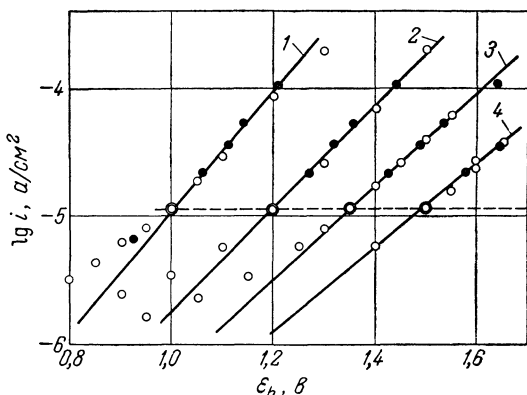


Рис. 357. Зависимость плотности тока от потенциала пассивного железа при различных толщинах слоя δ , которые достигались за счет предварительного выдерживания электрода в 1 н. растворе H_2SO_4 при $25^\circ C$ и различных значениях потенциала $\varepsilon_{СТ}$ до достижения $i = i_K$ (по Феттеру ⁴⁶):

1 — $\varepsilon_{СТ} = 1,0 \text{ в}$; 2 — $1,2 \text{ в}$; 3 — $1,35 \text{ в}$; 4 — $1,5 \text{ в}$.

потенциала (порядка $3 \cdot 10^6$ в·см⁻¹). Этот вывод подтверждается результатами более точных измерений Вайля⁸⁸ (рис. 356). Согласно данным Феттера⁸⁹, прямые пересекаются вблизи Фладе-потенциала ϵ_{Φ} . На рис. 356 указаны также рассчитанные по количеству электричества $\Delta Q = (i - i_{\kappa}) t$ значения толщины слоя δ , определенные с учетом фактора шероховатости поверхности σ (по-видимому, $\sigma = 2 \div 3$).

Зависимость плотности ионного тока i от напряженности поля по уравнению (6. 6) для пассивирующего слоя на железе удалось подтвердить Феттеру⁴⁶ (рис. 357). Рассчитанный из наклона прямых множитель $[\alpha z F / (RT)] \cdot a / \delta$ имеет величину, соответствующую атомарным размерам, и потому подтверждает справедливость уравнения (6. 6) для пассивного железа. Для пассивного никеля Окамото и сотрудники^{63, 90} также нашли, что после быстрого изменения потенциала плотность тока меняется по логарифмическому закону (см. рис. 357).

Для благородных металлов при образовании пассивирующих покрывающих слоев (в большинстве случаев мономолекулярных) также наблюдается линейная зависимость потенциала ϵ_h от времени или от количества электричества (см. § 155). Впрочем, непонятно, почему уравнение (6. 6) выполняется в случае образования мономолекулярных (хемосорбционных) слоев. Пока еще не существует объяснения линейного роста потенциала для этого случая.

§ 188. Электронная проводимость пассивирующих слоев

Электронная проводимость является мерой протекания окислительно-восстановительных реакций $S_b \rightleftharpoons S_o + e^-$, так как при протекании таких реакций электролит принимает электроны (катодный процесс) и передает их на поверхность пассивирующего слоя (анодный процесс). Однако такие реакции могут протекать лишь в том случае, если эти электроны могут проходить через пассивирующий слой. Ионная проводимость не может заменить такой перенос электричества.

Так, анодное выделение кислорода возможно только тогда, когда электроны, освобождающиеся при реакции $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$, могут проходить через пассивирующий слой и приниматься металлом. Через пассивирующие слои на алюминии, висмуте, ниобии, тантале, титане и церии, исследованные Гюнтершульце и Бетц⁸², а также Вермилья⁸³⁻⁸⁶, электроны переносятся не могут. Поэтому на этих металлах кислород выделяться не может даже при перенапряжениях порядка 100 в, так что в этих случаях ток практически полностью расходуется на образование слоя. Для выделения водорода, которое в соответствии с реак-

цией $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ требует электронов, пассивирующие слои также должны обладать определенной электронной проводимостью. Правда, в этом случае из-за более отрицательных потенциалов слои имеют значительно меньшую толщину (см. § 187). Пока еще отсутствуют более подробные исследования катодного выделения водорода на пассивных электродах.

Хорошей электронной проводимостью обладают пассивирующие слои на железе, никеле, хrome и на некоторых других металлах, а также очень тонкие слои на благородных металлах. При исследовании поведения железа в азотной кислоте методом применения переменного тока Феттеру⁹¹ не удалось обнаружить какого-либо сопротивления R слоя прохождению электронов ($R < < 0,1 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$). На основании данных, приведенных на рис. 348—350, можно сделать вывод о возможности выделения кислорода при обычных перенапряжениях. Феттер^{43, 44} показал (прежде всего теоретически), что на пассивирующем слое, характеризуемом скачками потенциалов на фазовых границах металл/окисел и окисел/электролит, несмотря на падение потенциала внутри слоя, при достаточно хорошей электронной проводимости могут устанавливаться обратимые окислительно-восстановительные потенциалы, определяемые концентрациями окислителей и восстановителей. Равновесие на фазовой границе металл/электролит относительно находящейся в электролите окислительно-восстановительной системы может осуществляться в том случае, когда разность потенциалов такова, что электрoхимический потенциал $\eta_e = \mu_e - F \cdot \phi$ электронов в металле равен соответствующему потенциалу электронов в электролите (см. § 13). Если между металлом и электролитом имеется пассивирующий слой, то при электронном равновесии между металлом и электролитом электрoхимический потенциал электронов η_e должен быть постоянным также во всем пассивирующем слое и равным потенциалу электронов в металле и в электролите, содержащем окислительно-восстановительную систему. При этом характер распределения электрического потенциала ϕ на пути от металла к электролиту не имеет значения. Такой вывод непосредственно вытекает из данных рис. 352.

Постоянство величины η_e при повышенных скачках потенциала или градиентах потенциала означает существенное изменение химического потенциала электронов $\mu_e = \bar{\mu}_e + RT \cdot \ln a_e$ *. Это изменение величины μ_e , в свою очередь, означает сильное изменение концентрации электронов c_e , но прежде всего (из-за различия активностей a_e) также изменение состояния возбуждения. В связи

* Величина μ_e идентична Ферми-потенциалу металла.

с этим легко понять изменение активности на 20—30 порядков. Несмотря на силу поля в пассивирующем слое от 10^6 до 10^7 в·см⁻¹ и несмотря на его хорошую электронную проводимость, при установлении окислительно-восстановительного потенциала системы, находящейся в электролите, движения электронов внутри слоя не происходит. Действие электрического поля компенсируется соответственно высоким градиентом активностей $\frac{da_e}{d\xi}$.

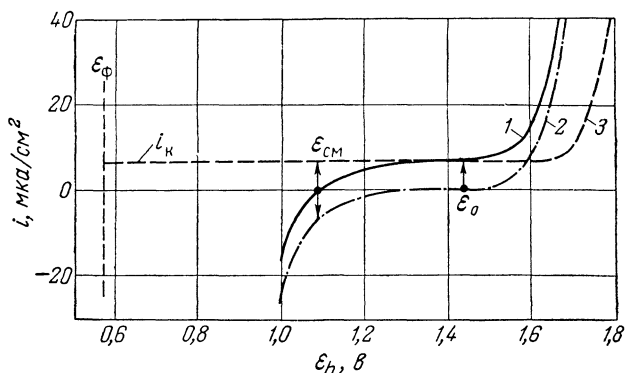


Рис. 358. Разделение кривой суммарная плотность тока — потенциал (I), измеренной на пассивном железе в растворе 1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,0125 \text{ M Ce}^{4+} + 0,0125 \text{ M Ce}^{3+}$ при 25 °С, на парциальные кривые для процесса $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + e^-$ (2) и для процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ и выделения O_2 (3); кривые 2 и 3 получены аналитическими методами (по Франку и Вайлю ⁴⁹).

В электролите, содержащем окислители и восстановители, плотность внешнего тока i аддитивно складывается из ионного ($i_{\text{и}}$) и электронного (i_e) токов внутри пассивирующего слоя. Если плотность внешнего тока i равна плотности коррозионного тока ($i = i_{\text{к}}$), слой образуется или разрушается со скоростью $i_{\text{к}} - i_{\text{к}} = i - i_{\text{к}} - i_e = -i_e$ (при образовании слоя $i_e < 0$, $\varepsilon < \varepsilon_{0-\text{в}}$, при разрушении $i_e > 0$, $\varepsilon > \varepsilon_{0-\text{в}}$). В связи с этим при $i = i_{\text{к}}$ стационарно устанавливается потенциал (соответствующий стационарной толщине слоя), который равен обратимому окислительно-восстановительному потенциалу $\varepsilon = \varepsilon_{0-\text{в}}$, как это показал Феттер ⁹¹ на примере ряда окислительно-восстановительных реакций на пассивном железе.

Франк и Вайль ⁴⁹ исследовали распределение парциальных поляризационных кривых для отдельных процессов, протекающих в электролите, содержащем $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. При плотности тока $i_{\text{общ}} = i_{\text{к}}$ устанавливается обратимый окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (рис. 358), а при $i_{\text{общ}} =$

$= 0$ — смешанный потенциал $\epsilon_{\text{см}}$. Такого рода смешанный потенциал, по данным Бонгоффера и Феттера^{23, 91}, устанавливается также на пассивном железе в азотной кислоте*. Если при катодной поляризации металла, растворяющегося в окислительно-восстановительной среде со скоростью, характеризуемой величиной $i_{\text{к}}$, смешанный потенциал остается в области $\epsilon_{\text{см}} > \epsilon_{\text{Ф}}$, то окислительно-восстановительная система может поддерживать металл в пассивном состоянии**. Металл не может спонтанно активироваться. По-видимому, этим же объясняется установленное Карлсдорфом⁹² пассивирующее действие ионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , TeO_4^{2-} и OsO_4^- (см. § 191). Это действие может, кроме того, усиливаться благодаря катодному выделению металла на поверхности.

§ 189. Толщина пассивирующих слоев

а) Теория

По данным Феттера^{7, 46, 89}, толщина δ пассивирующих слоев от мономолекулярных размеров (*хемосорбционные слои*) до нескольких тысяч Å зависит от потенциала $\epsilon_{\text{н}}$ пассивного электрода и плотности коррозионного тока $i_{\text{к}}$ по уравнениям (6. 6) и (6. 8). Из этих уравнений следует соотношение

$$\frac{d\delta}{dt} = A(i - i_{\text{к}}) = A \left(i_0 \cdot e^{\beta \frac{\Delta\Phi}{\delta}} - i_{\text{к}} \right) = A \left[i_0 \cdot e^{\beta \frac{\epsilon_{\text{н}} - \epsilon_{\text{Ф}} - \eta_{2,3}(i - i_{\text{к}})}{\delta}} - i_{\text{к}} \right] \quad (6. 9)$$

при $A = M/(zFs)$, $\beta = \alpha zFa/(RT)$

Функция $\eta_{2,3}(i - i_{\text{к}})$ является перенапряжением реакции $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq} \rightarrow 2\text{H}^+ \cdot \text{aq} + \text{O}^{2-}$ (окисел) на фазовой границе окисел/электролит при плотности тока $(i - i_{\text{к}})$. Это перенапряжение необходимо учитывать в соответствии с изложенными в § 173 и 174 представлениями о растворении ионных кристаллов. Для пассивного железа, по данным Феттера^{24, 25, 43, 44, 46, 89}, величина $\eta_{2,3}(i - i_{\text{к}})$ настолько мала, что ею можно пренебречь.

Электродный потенциал $\epsilon_{\text{н}}$ пассивного металла устанавливается либо с помощью внешнего электрического тока, либо (при достаточной электронной проводимости слоя) как смешанный потенциал $\epsilon_{\text{см}}$ (см. рис. 358), определяемый окислительно-восстановительным процессом (например, восстановлением HNO_3 до HNO_2 или восстановлением O_2).

* Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$, катодно поляризованной током плотностью $i_{\text{к}}$.

** Например, железо в азотной кислоте или железо в щелочном электролите, содержащем кислород.

Если пассивирующий слой не растворяется в электролите, т. е. $i_K = 0$, величина $\frac{d\delta}{dt}$, в соответствии с уравнением (6. 9), всегда остается положительной, пока $\varepsilon_h > \varepsilon_\Phi$. Таким образом, теоретически рост слоя никогда не прекращается, и толщина его не приближается к конечному значению. Это имеет место для алюминия, тантала и других аналогичных им металлов, а также, по видимому, и для благородных металлов при нахождении их в электролитах, в которых они практически не растворяются. Тогда толщина слоя в первом приближении * увеличивается по обратному логарифмическому закону:

$$\frac{1}{\delta} = a - b \ln t \quad (6. 10)$$

где $b = 1/(\beta \cdot \Delta\varphi)$

Этот закон, найденный Моттом и Кабрерой⁸¹, получил особенно большое подтверждение на примере реакций металлов с газами **. На рис. 359 представлены подтверждающие справедливость уравнения (6. 10) данные Вермилья⁶³ относительно роста пассивирующего слоя на тантале в потенциостатических условиях. Пунктирная кривая передает точное интегрирование уравнения (6. 9).

Закономерности роста пассивирующих слоев, растворяющихся со скоростью $i_K \neq 0$, отличаются от описанных выше. В этом случае существует *стационарная толщина слоя δ , зависящая от потенциала*, которая достигается асимптотически со временем (как от меньших, так и от ббльших толщин слоя), как это показал Феттер⁴⁶ для пассивного железа. При этом стационарную толщину слоя δ_0 можно найти из уравнения (6. 9) при условии $\frac{d\delta}{dt} = 0$ ***:

$$\delta_0 = \frac{azF}{RT} \cdot a \cdot \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_\Phi}{\ln i_K - \ln i_0} \quad (6. 11)$$

Так как из-за сильного выделения кислорода потенциал ε_h электродов, покрытых слоями с электронной проводимостью, не

* Лежащее в основе этого закона дифференциальное уравнение должно иметь вид $\frac{d\delta}{dt} = A\delta^2 \cdot e^{B/\delta}$. Так как в уравнение входит δ^2 , то при ббльших относительных изменениях δ уже имеются значительные отклонения.

** Об этом см. ⁹³.

*** При $i_K = i_{\eta_2, z} \cdot (i - i_K) = 0$. Значение δ_0 по порядку величины равно 20—100 Å, если $\varepsilon_h - \varepsilon_\Phi$ порядка вольт и a — порядка ангстрем, так как величина $\ln(i_K/i)$ не может существенно изменить это значение.

может сместиться более чем на 2 в против водородного электрода в том же растворе, эти слои не такие толстые (примерно до 100 Å), как пассивирующие слои, не обладающие электронной проводимостью (до нескольких тысяч Å).

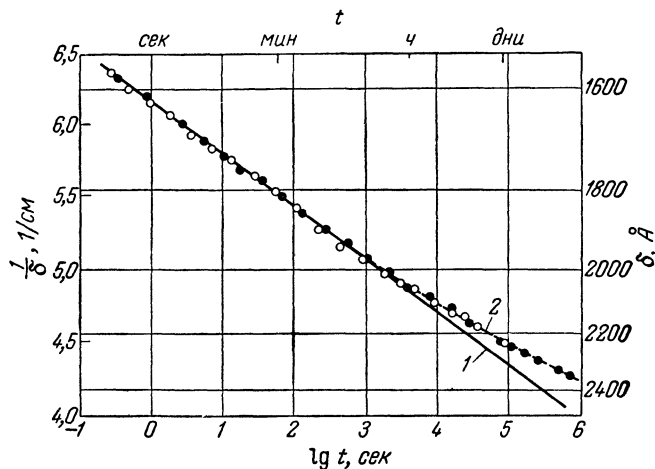


Рис. 359. Зависимость толщины δ пассивирующего слоя Ta_2O_5 (слой Ta_2O_5 полностью неэлектропроводен и не растворяется) на Ta в 1%-ном растворе Na_2SO_4 при 19 °C от времени t в потенциостатических условиях при $\varepsilon = 120$ в (по данным Вермильа⁸³):

1 — $1/\delta = a - b \cdot \lg t$; 2 — точное интегрирование уравнения (6.9).

Нужно иметь в виду, что для низких плотностей коррозионного тока ($i_k \leq 10^{-8}$ а·см⁻²) время, необходимое для достижения стационарной толщины слоя δ_0 , столь велико (время для достижения половины стационарного значения составляет более 10 суток), что едва ли можно ожидать⁵⁰ образования слоя толщиной δ_0 .

б) Измерение толщины слоя

Толщина пассивирующего слоя на железе при самых различных условиях составляет от 20 до 100 Å. Тронстед⁹⁴, наблюдая оптическую поляризацию отраженного от поверхности пассивного железа света, определил значения δ оптическим методом. Этот метод был усовершенствован Винтерботтомом⁹⁵. Феттер⁴⁶ и Вайль⁸⁸ из данных по определению роста потенциала во время анодного образования слоя (см. рис. 356 и 353) нашли толщины слоя от 20 до 60 Å. Из данных по активированию пассивного железа в азотной кислоте током Бонгоффер и Феттер²³⁻²⁵ получили значение

примерно 25 Å. Шварц⁹⁶ при исследовании растворов в процессе активирования пассивного железа нашел значение 80 Å, а Улиг⁹⁷, измерив количество ионов CrO_4^{2-} , образовавшихся при добавлении в раствор ионов Cr^{3+} , установил, что толщина слоя составляет от 20 до 30 Å. Такие же значения были найдены Хойслером, Вайлем и Бонгоффером³¹ в результате измерения количеств электричества, требуемых для пассивирования железа в щелочных растворах. Гульбранзен⁹⁸ с помощью высокочувствительных микровесов определял весовые потери при восстановлении железа, запассивированного в азотной кислоте. Из этих весовых потерь следует (при $\sigma = 1$), что слой имеет толщину 78 Å.

Сведения о толщине слоя на пассивном никеле ограничены. Тронстед⁹⁹ с помощью оптического метода оценил толщину слоя на анодно запассивированном в кислом сульфатном растворе никеле как величину порядка 50—80 Å. По данным Пфистерера, Политики и Фухса¹⁰⁰, пассивирующие слои на тончайшей никелевой фольге имеют толщину всего лишь ~ 15 Å. Из осциллографических измерений количества электричества Арнольд и Феттер³⁶ определили величину порядка 50 Å.

Пассивирующие слои на хроме, по-видимому, очень тонки. По данным Роберта и Шутта¹⁰¹, а также на основании последних работ Хойманна и Дикёттера¹⁰², для наступления пассивности хрома при анодной поляризации требуется от 2 до 2,5 $\text{мк} \cdot \text{см}^{-2}$. Это количество электричества для кислых растворов не зависит от плотности тока и от pH (в области pH от 0,63 до 2,22). Для достижения потенциала, при котором начинается образование хромата (см. рис. 350), требуется от 5 до 6 $\text{мк} \cdot \text{см}^{-2}$. Эти количества электричества соответствуют толщинам от 2 до 5 атомных слоев. Слои на сплавах железа с хромом лишь немного толще (10—20 Å), как это следует из данных Оливьера⁶⁴, представленных в табл. 16 (см. § 191). Нильсен и Родин^{67, 103-105} нашли, что толщина пассивирующих слоев на нержавеющей сталях составляет от 30 до 50 Å.

Пассивирующие слои на Al, Bi, Nb, Ta, Ti и Ge при потенциале в несколько сотен вольт имеют толщину до 5000 Å (по данным Гюнтершульце и Бетца⁸²). Проводя измерения в потенциостатических условиях, Прайор⁷⁰ на примере алюминия и Вермилья⁸³ на примере тантала показали справедливость закона обратного логарифмического роста пленок (см. рис. 359).

Толщина хорошо проводящих пассивирующих слоев на Pb/PbO₂, в зависимости от условий, имеет величину 1 мк и выше. Обзор по этому вопросу дан Фейткнехтом¹⁰⁶.

Слои на благородных металлах Pt, Pd, Au и др. чрезвычайно тонки, как это следует из изложенного в § 155а.

§ 190. Химический состав и структура пассивирующих слоев

Трудности, с которыми приходится сталкиваться при попытке определить химический состав и структуру пассивирующих слоев, заключаются в том, что слои имеют ничтожную толщину и потому количество вещества слоя, имеющееся в распоряжении для анализа, крайне мало. Кроме того, требуется исследование пассивирующих слоев в высушенном или в отделенном от основного металла состоянии. При подобных анализах есть опасение, что исследуемое вещество по своей структуре и составу не идентично пассивирующему слою.

Для исследования пассивирующих слоев Эванс^{107, 108} на примере железа разработал имеющий большое значение *иодидный метод отделения пассивирующей пленки* от металла. Раствор иода в иодистом калии проникает в пустоты между железом и пассивирующим слоем и там растворяет преимущественно железо, в результате чего очень тонкий пассивирующий слой может быть снят. Позднее этот метод был дополнительно усовершенствован Верноном, Вормвеллом и Нёрсе¹⁰⁹ путем применения раствора иода в сухом метаноле.

Методом электронной дифракции Итака, Мийака и Имори¹¹⁰, а также Майн, Прайор и Менгер¹¹¹⁻¹¹³ установили, что снятые с железа, запассивированного в самых различных условиях, пассивирующие слои представляют собой γ -Fe₂O₃ или Fe₃O₄. Оба вещества имеют одну и ту же кристаллическую решетку с почти одинаковыми постоянными решетки*. Химический анализ отделенного от основного металла пассивирующего слоя показывает наличие только Fe³⁺, но не Fe²⁺ (с точностью до 2,5% **). Эванс¹⁰⁷ и Майн и Прайор¹¹¹ установили, кроме того, что отделенные пассивирующие слои почти не растворяются в 0,1 н. или 2 н. растворах HCl и в 1 M растворе H₂CrO₄, в то время как осажденные Fe(OH)₃ или Cr(OH)₃ и даже ржавчина (FeOОН) быстро растворяются. Отсюда был сделан вывод, что образование гидратированного окисла трехвалентного железа не имеет места. В опытах с не отделенными от основного металла пассивирующими слоями с применением электронографического метода

* В отличие от Fe₃O₄, в γ -Fe₂O₃ отсутствует каждый девятый ион железа. Ионы O²⁻ имеют ту же решетку. Электронограммы Майна и Прайора¹¹¹ показывают, что слой состоит из γ -Fe₂O₃.

** В контрольном опыте с Fe₃O₄ можно обнаружить Fe²⁺.

с отражением Майн и Прайор¹¹¹ также показали существование на пассивном железе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 *. Тот же вывод был сделан Данковым и Шишаковым¹¹⁸ при снятии электронограмм на очень тонкой фольге из пассивного железа в проходящем пучке электронов. На основании всех этих исследований можно, таким образом, принять, что пассивирующий слой на железе состоит из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

По Прайору и Эвансу^{59, 60, 119, 120}, окисные слои, имеющие кислорода меньше, чем в Fe_2O_3 , должны растворяться в кислотах. В соответствии с этими исследованиями Прайора и Эванса^{59, 60, 119}, катодное восстановление окиси железа в кислоте связано с одно-временным образованием ионов Fe^{2+} по реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (растворение с восстановлением) **. Этот результат очень важен для специального толкования Фладе-потенциала для железа (см. § 193).

Отделение невидимых пассивирующих слоев ($\sim 30 \text{ \AA}$) на нержавеющей сталях и определение их химического состава было первоначально произведено Верноном, Вормвеллом и Нёрсом¹⁰⁹ иод-метанольным методом, а затем Мала и Нильсеном¹⁰³ и Родином^{67, 104, 105} бром-метанольным методом. При этом оказалось, что содержание хрома в пассивирующих слоях примерно соответствует его содержанию в сплаве, но происходит очень сильное обогащение слоев кремнием (в виде SiO_2)^{67, 121}.

Пассивирующий слой на алюминии состоит, по полученным электронографическим методом данным Прайора⁵⁴, из беспористого слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который со стороны электролита покрыт хотя довольно тонким, но пористым слоем $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Слои были отделены от алюминия Проиром и Кейром¹²² иод-метанольным методом. Оказалось, что состав слоев не зависит от того, каким методом было достигнуто пассивное состояние — введением добавки хромата в электролит или анодным током.

Пассивирующий слой на тантале, как показал Вермилье⁸³ рентгено- и электронографическими методами, состоит из Ta_2O_5 .

Фейткнехт¹⁰⁶ установил, что при образовании обладающего ионной и электронной проводимостью пассивирующего слоя на свинце из PbSO_4 возникает $\beta\text{-PbO}_2$, в то время как, по данным Рютчи и Кагана¹²³, из металлического свинца промежуточно обра-

* Содержание хрома в пассивирующем слое на железе, запассивированном в растворе хромата или хромовой кислоты, связано со вторичным катодным образованием Cr_2O_3 из CrO_4^{2-} во время пассивирования и потому не может рассматриваться как свойство пассивного состояния и пассивирующего слоя. Хор и Эванс¹¹⁴, Пауэрс и Хакерман¹¹⁵, Брашер и Стов¹¹⁶ и Бек¹¹⁷ определили содержание хрома в пассивирующем слое в этих условиях.

** Исследования были проведены не с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

зуется $\alpha\text{-PbO}_2$. На основании кривых изменения потенциала во времени Бурбанк¹²⁴ сделал вывод об образовании в качестве промежуточных продуктов Pb_2OSO_4 и PbO .

Предположение о плоскопараллельном пассивирующем слое может при этом быть высказано только в самом первом приближении. Из исследований окисных слоев на цинке, алюминии, кадмии и магнии, выполненных Губером¹²⁵ методами электронной дифракции и электронной микроскопии, можно сделать заключение, что истинная структура слоев далека от этого идеального случая. Случайно появляются поры на стороне, соприкасающейся с электролитом, которые, однако, не достигают самого металла. Следовательно, это не активные поры.

§ 191. Пассивация

Для процесса пассивации необходимо, чтобы в отсутствие окислительно-восстановительных систем плотность тока i на активной поверхности превышала плотность тока $i_{\text{макс}}$, соответствующую активному растворению при Фладе-потенциале (см. рис. 345 и 360). После прохождения через максимум кривой плотность тока — напряжение плотность тока снова может быть снижена.

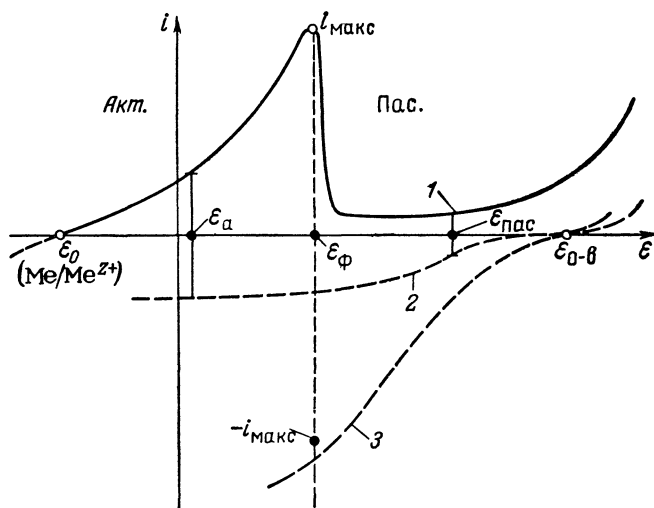


Рис. 360. Иллюстрация условий, способствующих пассивации металла анодным током или с помощью окислителей в электролите (по Феттеру⁷):

1 — условия, характеризующие растворение металла ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+}$); 2 — условия, под-
держивающие пассивацию; 3 — условия, вызывающие пассивацию.

Это основное условие должно выполняться также и при пассивации в окислительном электролите. Только в этом случае к кривой плотность тока — напряжение (I), характеризующей растворение металла ($Me \rightarrow Me^{z+}$) в активном и пассивном состоянии (см. рис. 345 и 360), добавляются также кривые, соответствующие восстановлению или окислению окислительно-восстановительной системы (рис. 360). Если условие, обеспечивающее пассивацию

$$\begin{aligned} i_{\text{в}}(\varepsilon_{\Phi}) &> i_{\text{макс}}(\varepsilon_{\Phi}) \\ \varepsilon_{\Phi} &< \varepsilon_{\text{о-в}} \end{aligned} \quad (6.12)$$

выполнено (кривая 3), то электролит может запассивировать активный металл в отсутствие внешнего тока. Это условие означает в то же время, что Фладе-потенциал ε_{Φ} должен иметь значение более отрицательное, чем окислительно-восстановительный потенциал $\varepsilon_{\text{о-в}}$. Такой случай, по Феттеру²⁵, имеет место при растворении железа в концентрированной азотной кислоте или в аэрированном щелочном растворе (из-за крайне низкой скорости анодного растворения в щелочном растворе, определенной Хойслером, Вайлем и Бонгоффером³¹). Другие окислители, такие как Se^{4+} , Cr_4^{2-} , Fe^{3+} и т. п., не могут пассивировать железо в кислом растворе, так как, в соответствии с данными Феттера³¹, уравнение (6.12) в этом случае не выполняется (кривая 2)*. Однако эти окислительно-восстановительные системы могут поддержать уже имеющееся пассивное состояние путем установления смешанного потенциала $\varepsilon_{\text{пас}} = \varepsilon_{\text{см}}$. Таким образом, их действие сводится к *поддержанию пассивного состояния*. Потенциал активного металла может сдвинуться под действием окислительно-восстановительной системы только до значения ε_a .

Дальнейшее действие ионов CrO_4^{2-} как пассиваторов описано Коэнном и Беком¹¹⁷. При восстановлении CrO_4^{2-} (см. рис. 360) образуется Cr_2O_3 , которая входит в состав пассивирующего слоя. Очевидно, аналогичным образом объясняется и описанное Картледжом^{34, 35, 92} пассивирующее действие MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , TcO_4^{2-} и OsO_4^{2-} **.

Для металлов, для которых Фладе-потенциалы ε_{Φ} имеют значения отрицательнее потенциала $\varepsilon_{0, H}$ водородного электрода

* Наиболее совершенным исследованием по вопросу о роли окислителей в пассивационном процессе является работа Бунэ Н. Я., Колотыр-кина Я. М., ЖФХ, 35, 1543 (1961). (Прим. перев.)

** Картледж говорит об адсорбции этих ионов. Более вероятным представляется непосредственно образование или выделение продуктов восстановления, как это имеет место в растворах хромата.

в том же растворе, процессом, описываемым кривыми 2 и 3 (рис. 360), может быть восстановление ионов H^+ до H_2 . Поэтому такие металлы, как, например, алюминий, титан, тантал, в водных, даже деаэрированных, электролитах пассивируются за счет реакции выделения водорода. По той же причине эти металлы, к которым также относятся стали, содержащие хром и никель (например, V2A), переходят в пассивное состояние при соприкосновении с водой.

При пассивировании анодным током могут наблюдаться и другие особенности. Из-за анодного растворения металла может иметь место повышение рН электролита непосредственно у поверхности электрода. Благодаря этому пассивация может облегчаться. Возможно, что в отдельных случаях пассивация при данной плотности тока оказывается возможной только благодаря этому обстоятельству.

Следующим осложнением является *концентрационное осаждение* труднорастворимой соли металла в виде *пористого покрывающего слоя* на активной поверхности*.

По данным Франка¹⁸, при растворении железа в серной кислоте можно наблюдать образование пористого слоя $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ до образования собственно пассивирующего слоя в порах солевого осадка. После включения тока, плотность которого выше *минимальной плотности тока* $i_{пас}$, *необходимой для пассивации*, железо некоторое время продолжает оставаться активным, пока не перейдет в пассивное состояние. Через время $\tau_{пас}$, *необходимое для пассивации*, потенциал скачкообразно возрастает (рис. 361).

По Франку¹⁸, для времени пассивации $\tau_{пас}$ существует соотношение

$$(i - i_{пас}) \tau_{пас} = Q \quad (6.13)$$

которое также было установлено уже Шаттом и Волтоном¹²⁶ при исследовании пассивирования золота в соляной кислоте. Вайль и Бонгоффер³⁰ подтвердили справедливость уравнения (6.13) для растворения железа в растворах при рН от 3 до 6. Франк¹⁸ объяснил эту закономерность образованием пористого покрывающего слоя ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) определенной толщины, для которого необходимо количество электричества Q . Величина $i_{пас}$ соответствует скорости, с которой покрывающий слой постоянно раство-

* В этом отношении интересны работы Швабе и Мюллера^{17, 127}, посвященные исследованию роли солевых слоев в процессе пассивации. В этих работах была показана, в частности, возможность непосредственного образования слоя нерастворимой соли на поверхности металла из его атомов и анионов без предварительного перехода металла в виде ионов в раствор. По данным Швабе, образование таких слоев способствует облегчению пассивации. (Прим. перев.)

руется, и представляет собою плотность предельного диффузионного тока $i_d = i_{\text{пас}}$ (см. рис. 346), обусловленного замедленным отводом FeSO_4 от поверхности электрода, раствор вблизи которой насыщен FeSO_4 (рис. 362). Плотность тока $i_{\text{пас}}$ зависит от перемешивания электролита, как обычные предельные диффузионные токи, и, согласно данным * Феттера и Абенда ¹²⁸, имеет соответствующую зависимость от концентрации насыщения c_n в серной кислоте различных концентраций: $i_{\text{пас}} = zFDc_n/\delta$. Остающаяся активная поверхность в порах этого первичного слоя должна стать настолько малой, что плотность тока в них повышается

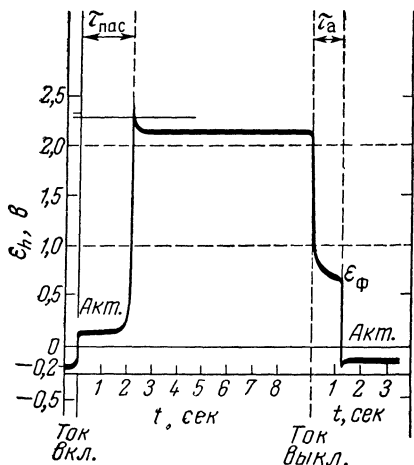


Рис. 361. Условия пассивации железа анодным током и активации его при выключении тока в 1 н. растворе H_2SO_4 при сильном перемешивании и $i = +1,75 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ (по Франку ¹⁸).

в порах этого первичного слоя должна стать настолько малой, что плотность тока в них повышается

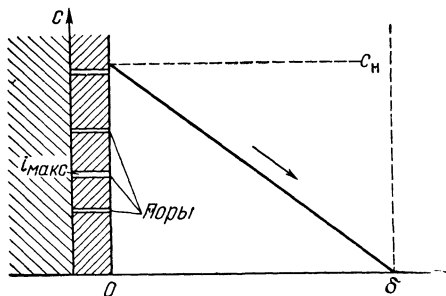


Рис. 362. Схематическое изображение падения концентрации вещества, образующего пористый покрывающий слой, в растворе вблизи поверхности электрода.

до значений $i > i_{\text{макс}}$ (см. рис. 360), что приводит к пассивированию в порах. Благодаря флуктуациям активных пор ** поверхность в конечном счете полностью пассивируется.

Для хрома закономерности, описываемые для $\tau_{\text{пас}}$ уравнением (6. 13), были установлены Хойманном и Дикоттером ¹⁰², а для сплавов Fe—Cr — Оливьером ⁶⁴. При этом для чистого хрома была получена значительно меньшая величина $Q = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ к} \cdot \text{см}^{-2}$, что соответствует двум-трем монослоям. Этот результат в первом приближении согласуется со значениями, полученными Робертсом и Шаттом ¹²⁹. В табл. 16 приведены определенные Оливьером значения Q , требуемые для пассивирования

* При Q , равном $1 \div 2 \text{ к} \cdot \text{см}^{-2}$.

** Закрытие старых и возникновение новых пор.

сплавов Fe—Cr [см. ур. (6. 13)], содержащих различные количества хрома. Эти данные были обобщены Хойманном и Дикоттером¹⁰².

ТАБЛИЦА 16

Количество электричества Q по уравнению
 $Q = (i - i_{\text{пас}}) \cdot \tau_{\text{пас}}$, необходимое
 для пассивирования сплавов Fe—Cr

[Cr], %	$Q \cdot 10^3$, ж·см ⁻²	Литература
0	1700—1800	Франк ¹⁸
2,8	620	
6,7	70	Оливьер ⁶⁴
9,5	14	
12	15	
14	9	
16	9	
18	8	
100	2,3	
100	1,4—2	Хойманн и Дикоттер ¹⁰² Робертс и Шатт ¹²⁹

Пониженные значения Q для сплавов с содержанием хрома выше 6,7% связаны, по-видимому, с непосредственным образованием пассивирующего слоя, без предварительного покрытия электрода пористым осадком (см. § 189). С таким предположением согласуется сильное снижение с ростом содержания хрома в сплаве плотностей тока $i_{\text{пас}}$, требуемых для пассивации.

Для щелочного раствора Хойслер, Вайль и Бонгоффер³¹ получили кривые плотность тока — потенциал, аналогичные представленным на рис. 360. Пассивация железа в щелочных растворах была исследована также Кабановым, Лейкис, Лосевым и Ванюковой^{32, 33, 130, 131}.

Плотности тока $i_{\text{пас}}$, необходимые для пассивации никеля, как это следует из данных Ландсберга и Хольнагеля¹³², Феттера и Арнольда³⁶, Колотыркина⁴⁰ и Волчковой, Антоновой и Красильщикова¹³³, существенно ниже, чем $i_{\text{пас}}$ для железа. Ландсберг и Хольнагель¹³² исследовали зависимость времени $\tau_{\text{пас}}$, необходимого для пассивации, от плотности анодного тока. При этом было установлено постоянство $i\sqrt{\tau_{\text{пас}}}$, которое позволяет трактовать $\tau_{\text{пас}}$ как переходное время (см. § 63). Однако обсуждение этого вопроса пока не привело к удовлетворительным результатам.

Для хрома плотность тока, требуемая для пассивации, имеет еще меньшее значение. По данным Хойманна и Розенера^{134*},

* Ср. также¹⁰³.

в кислых растворах $i_{\text{пас}}$ почти линейно зависит от концентрации ионов водорода и практически не зависит от природы анионов, на что также указывали уже исследования Грубе¹³⁵.

Небольшие количества хрома (несколько %) в железе значительно снижают плотности тока, требуемые для пассивации, как это было показано Улигом и Вулсайдом⁶⁵ и Оливьером⁶⁴.

При исследовании пассивирования цинка в растворе NaOH Ландсберг и Бартлет¹³⁶ подтвердили справедливость уравнения (6.13) $(i - i_{\text{пас}}) \cdot \tau_{\text{пас}} = \text{const}$, а также обнаружили, что $i \sqrt{\tau_{\text{пас}}} = \text{const}$. Соотношения, полученные для этого случая, также пока не совсем понятны.

Для благородных металлов минимальные плотности тока $i_{\text{пас}}$, требуемые для пассивации, в общем случае равны нулю, так как пассивация наступает уже при потенциале, при котором металл еще не может растворяться (см. § 155). Для палладия, однако, Феттеру и Берндту³⁷ удалось определить конечное (низкое) значение плотности тока $i_{\text{пас}}$ даже в растворе электролита, не являющегося комплексобразователем (в области низких pH), так как в этом случае активное растворение наступает при потенциалах, близких к Фладе-потенциалу, но лежащих отрицательнее него.

§ 192. Активация

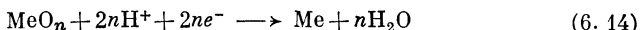
Пассивное состояние может поддерживаться только в том случае, если через систему протекает анодный ток плотности i , которая больше или равна плотности коррозионного тока, или если в электролите содержится окислитель, способный электрохимически восстанавливаться со скоростью, эквивалентной плотности тока¹³⁷ $|i| \geq i_{\text{к}}$ (см. рис. 360).

При выключении этого анодного тока $i \geq i_{\text{к}}$ пассивирующий слой растворяется в электролите, и через некоторое время металл становится активным. Такой процесс называется *активацией при выключении тока* или *самоактивацией*. На рис. 361 показана кривая потенциал — время для процесса самоактивации пассивного железа. Такого рода кривые впервые наблюдал Фладе⁵. Время активации зависит от плотности коррозионного тока $i_{\text{к}}$ и толщины пассивирующего слоя δ^* . На других металлах также исследовалась активация при выключении тока, например на хrome — Мюллером и Купром³⁸ и Роха и Леннарцем³⁹ и на никеле — Арнольдом и Феттером³⁶.

Значительно больше известно относительно активации катодным током. Катодный ток может активировать металл по двум раз-

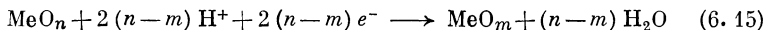
* По неопубликованным данным Феттера.

личным механизмам. Теоретически самым простым случаем является восстановление окисла с образованием металла по реакции



при потенциале $\varepsilon < \varepsilon_{\Phi}$, являющемся обратимым потенциалом образования окисла. По-видимому, такая реакция протекает при растворении железа в сильно щелочных растворах, как это следует из данных Хойслера, Вайля и Бонгоффера³¹ и Кабанова и Лейкис^{32, 130}. В этом случае металл активируется только при потенциале, который примерно на 0,5 в отрицательнее Фладе-потенциала, т. е. при теоретическом потенциале образования Fe_3O_4 . Для других металлов, таких как никель, хром, алюминий, титан, которые под действием катодного тока большей или меньшей плотности также способны активироваться, механизм активирования пока неясен. По данным Боудена¹³⁸, Батлера и сотрудников¹³⁹, Хиклинга¹⁴⁰ и Феттера и Берндта³⁷, активация платины, палладия и золота катодными токами происходит при потенциалах, более отрицательных, чем потенциалы анодного образования соответствующих окислов. Здесь можно ожидать восстановления слоев до металла по уравнению (6.14).

Вторым возможным механизмом катодной активации является исследованное Эвансом и Прайором^{58, 119, 120} *растворение пассивирующего окисла с одновременным частичным его восстановлением*. При этом, по крайней мере на поверхности, высший пассивирующий окисел MeO_n восстанавливается до окисла MeO_m более низкой степени окисления, который растворяется в электролите значительно быстрее, так что благодаря такому частичному восстановлению



весь пассивирующий окисел быстро растворяется и металл активируется. Такой механизм необходимо принять для объяснения поведения пассивного железа в кислом растворе*. Согласно этому механизму, пассивирующий слой на железе восстанавливается при потенциале более отрицательном, чем Фладе-потенциал ε_{Φ} , до Fe_3O_4 , который в кислых растворах (в отличие от щелочных³¹) очень быстро растворяется.

При катодной активации происходит изменение потенциала во времени, аналогичное представленному на рис. 361. Только время активации τ_a заметно меньше. Франк¹⁸ нашел, что зависимость времени активации τ_a от плотности анодного тока i_+ ,

* См. обзор Гершера¹⁴¹.

длительно поддерживающейся на электроде, при наложении на этот ток импульса катодного тока плотностью i_- имеет вид

$$\tau_a = A \cdot \lg \frac{|i_-|}{|i_-| - i_+} \quad (6.16)$$

Здесь τ_a — минимальное время действия катодного тока, которое необходимо для того, чтобы вызвать активацию, сохраняющуюся и после отключения тока i_- в условиях, когда анодный ток i_+ продолжает проходить через электрод. Уравнение (6.16) аналогично известному в физиологии блейровскому закону возбуждения нервов¹⁴². Уравнение (6.16) можно трактовать на основе представления о локальных токах. В соответствии с этими представлениями, во время катодного восстановления при прохождении тока $[|i_-| - i_+] \tau_a$ в пассивирующем слое возникают дефекты. Когда занимаемая ими поверхность превысит некоторую долю поверхности q_a , плотность тока i_+ уже оказывается недостаточной. Такого рода механизм локальных токов часто играет важную роль при активации. Франк¹⁸ на основе представлений о локальных токах принимает, что повреждения поверхности пассивного железа приводят к активации, когда величина q_a превосходит некоторое определенное значение. Для 1 н. раствора H_2SO_4 q_a имеет значение порядка 10^{-3} . Таким образом, образование активных участков чрезвычайно малой поверхности уже приводит к спонтанной активации. Катодная активация в азотной кислоте, подробно исследованная Бонгоффером и Феттером, будет рассмотрена ниже.

Активация может быть вызвана также введением в электролит определенных «активирующих» веществ. Такими веществами, в первую очередь, являются ионы Cl^- , которые, по данным Бонгоффера и Франка¹³⁷, а также Феттера⁴⁸, приводят к существенному повышению величины плотности коррозионного тока i_K . По Энгеллю⁵³, такое повышение тесно связано с образованием питтингов.

§ 193. Специальная проблема пассивности железа

а) Фладе-потенциал железа

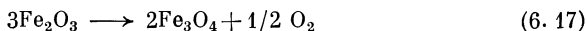
В § 185 уже указывалось, что Фладе-потенциал ϵ_{Φ} железа для кислых растворов отличается от теоретического значения потенциала окисно-железного электрода второго рода, характеризующего суммарной электродной реакцией $Fe + nH_2O \rightleftharpoons FeO_n +$

* Влияние ионов Cl^- на пассивность наблюдалось во многих исследованиях. См. работу Бонгоффера, Брауера и Лангхаммера²¹.

$+ 2n\text{H}^+ + 2n \cdot e^-$, на $\Delta\varepsilon = +0,66 \text{ в}^*$. На это впервые обратил внимание Бонгоффер²⁰. Все три известные окисла железа FeO ($n = 1$), Fe_3O_4 ($n = 4/3$) и Fe_2O_3 ($n = 3/2$) случайно имеют очень близкие потенциалы $\varepsilon_h \approx -0,05 - 0,059 \cdot \text{pH}^{**}$. Если, исходя из величины Фладе-потенциала, рассчитать энтальпию образования неизвестного пассивирующего окисла железа, то ее значение (при расчете на один атом кислорода) окажется примерно на 30 ккал/моль меньше соответствующих величин для известных окислов. Однако, несмотря на это, парциальное давление кислорода в таком окисле было бы все еще чрезвычайно мало, так что такой окисел мог бы существовать. Несоответствие величины Фладе-потенциала значениям потенциалов известных окисно-железных электродов нельзя объяснить и при предположении о структуре пассивирующего слоя с крайне сильной неупорядоченностью решетки.

Трудности при теоретическом толковании Фладе-потенциала были преодолены Феттером⁸⁹ и Ланге и Хором¹⁴³, которые предположили, что пассивирующий слой со стороны металла состоит из Fe_3O_4 , а со стороны электролита из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поскольку как реакция $\text{Fe} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\Delta G = -23 \text{ ккал}^{89}$), так и реакция $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ ($\Delta G = -4,1 \text{ ккал}^{89}$) имеют отрицательные значения ΔG реакций, следовательно из известных окислов только Fe_3O_4 может находиться в равновесии с металлическим железом. При этом равновесии термодинамически устанавливается такое парциальное давление кислорода, которое соответствует потенциалу $\varepsilon_h = -0,082 - 0,059 \cdot \text{pH}^{**}$.

Оба окисла железа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 могут находиться в равновесии друг с другом только при определенном, очень низком парциальном давлении кислорода, которое определяется реакцией



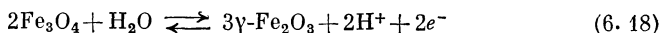
Повышение потенциала электрода $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ против равновесного значения означает (при хорошей электронной проводимости слоя^{43, 44, 89, 91}) повышение парциального давления кислорода. Когда в процессе повышения потенциала достигается парциальное давление кислорода, отвечающее равновесию $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ (а этому условию соответствует определенный потенциал), становится термодинамически возможным образование на слое Fe_3O_4 со стороны электролита слоя Fe_2O_3 . По данным Феттера⁸⁹ и Хора

* См. сноску *** на стр. 800.

** Нормальные потенциалы E_0 для FeO , Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равны соответственно $-0,060 \text{ в}$, $-0,082 \text{ в}$ и $-0,040 \text{ в}$; для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $E_0 \approx -0,015 \text{ в}$ или $-0,010 \text{ в}^{89}$.

и Ланге¹⁴³, экспериментально определяемый Фладе-потенциал является потенциалом, соответствующим равновесию $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Основываясь на этом, Феттер⁸⁹ дал схематическое распределение потенциала при Фладе-потенциале (рис. 363).

В соответствии с изложенным, Фладе-потенциал определяется суммарной электродной реакцией



Реакция (6.18), протекающая справа налево, соответствует растворению пассивирующего окисла с частичным восстановлением

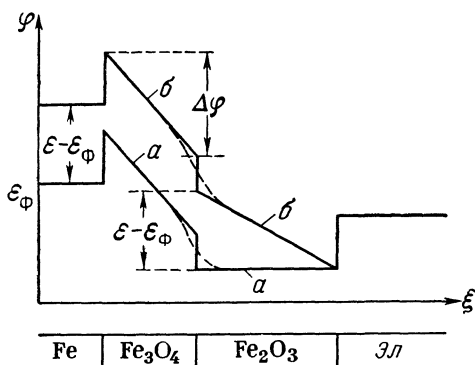


Рис. 363. Схема падения потенциала в пассивирующем слое на железе при Фладе-потенциале $\varepsilon_{\text{Ф}}$ (а) и при $\varepsilon > \varepsilon_{\text{Ф}}$ (б); знаки и величины потенциалов выбраны произвольно ($\Delta\varphi = 0,59 \text{ в}$); пунктирные кривые $\varphi(\xi)$ соответствуют образованию смешанной фазы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (по Феттеру⁸⁹).

при условии, что окисел Fe_3O_4 быстро растворяется в электролите. Это дополнительное условие, о котором пока нет достаточных экспериментальных данных, должно быть выполнено для объяснения Фладе-потенциала с помощью уравнения (6.18)^{30, 44}. Если принять энтальпию * образования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -193,1$ или $-190 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$, то из уравнения (6.18) можно получить для Фладе-потенциала $\varepsilon_{\text{Ф}} = +0,43 - 0,059 \cdot \text{pH}$ или $+0,63 - 0,059 \cdot \text{pH}$. Отсюда следует, что Фладе-потенциал очень сильно зависит от ничтожных изменений энтальпии образования

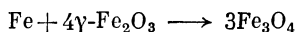
$\Delta H \text{ Fe}_2\text{O}_3$ **. Во всех случаях, когда возможно растворение с частичным восстановлением^{119, 120}, можно ожидать такого рода отклонения от значения Фладе-потенциала.

При такой трактовке разность потенциалов $\Delta\varphi = \varepsilon_{\text{Ф}} - \varepsilon_0$ между $\varepsilon_{\text{Ф}}$ и обратимым потенциалом кислородного электрода

* Для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Рот и Винерт¹⁴⁴ считают самым новым значением $\Delta H = -195,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$; Ле-Шателье¹⁴⁵ приводит для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -2,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. По данным Фрике и Церрвека¹⁴⁶, для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -190 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

** В связи с тем, что в реакции (6.18) участвуют 9 атомов кислорода на два электрона (валентность электродной реакции $n = 2$), величине 1 в соответствует $\Delta H = (2/9) \cdot 23,06 = 5,12 \text{ ккал} \cdot \text{атом}^{-1}$.

проявляется в виде постоянного падения электрического потенциала $\Delta\phi = 0,59$ в в слое Fe_3O_4 , как это показывает рис. 363. Эта разность потенциалов $\Delta\phi$ определяется реакцией



($\Delta G = -31,43$ ккал или $-40,8$ ккал *), протекающей термодинамически совершенно необратимо. Величину $\Delta\phi = \epsilon_{\text{Ф}} - \epsilon_0$ при таком толковании можно рассматривать так же, как разность диффузионных потенциалов $\epsilon_{\text{д}}$ при амбиполярной диффузии (см. § 30) ионов железа и электронов через слой Fe_3O_4 . Дальнейшее повышение потенциала проявляется тогда в виде разности потенциалов $\epsilon - \epsilon_{\text{Ф}}$ внутри слоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см. § 187). Таким образом, изложенное в § 185 остается в силе. Так как Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуют ** друг с другом смешанные фазы ¹⁴⁷, возможен «размазанный» ход потенциала (рис. 363, пунктирные линии).

Измеряя количества электричества, соответствующие анодному образованию и катодному распаду слоя в щелочном растворе, Кабанов и Лейкис ^{32, 130}, а также Хойслер, Вайль и Бонгоффер ³¹ доказали образование первичного пассивирующего слоя более низкой валентности, аутоокисление которого завершается при Фладе-потенциале. Восстановление пассивирующего слоя более высокой валентности начинается при Фладе-потенциале. Для кислых растворов Феттер и Клейн *** пытались доказать образование первичного пассивирующего слоя методом осциллографического снятия анодных кривых заряжения при высоких плотностях тока и малых временах, но не добились успеха. Им удалось только подтвердить обнаруженную Хойслером ¹⁴⁸ промежуточную хемосорбцию O^{2-} или OH^- при активном растворении железа. Таким образом, скорость растворения Fe_3O_4 , очевидно, настолько велика, что в стационарных условиях дело не доходит до образования мономолекулярного слоя. Только тогда, когда образуется очень медленно растворяющийся слой Fe_2O_3 , находящийся под ним слой Fe_3O_4 защищается от растворения в электролите, и железо, находящееся в кислом растворе, пассивируется.

* $\Delta G = -31,43$ относится к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $\Delta H = -193,1$ ккал · моль⁻¹. Величина $\Delta G = -40,8$ соответствует экспериментальному значению Фладе-потенциала при $\Delta\phi = 0,59$ в. Разница значений ΔG приводит к величине $0,8$ ккал · атом⁻¹ для Fe_2O_3 .

** Кристаллические решетки обоих веществ различаются только тем, что места, занимаемые каждым девятым ионом железа в решетке Fe_3O_4 , пусты в решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

*** Неопубликованная дипломная работа: Klein G., Techn. Univ., Berlin, 1959.

б) Пассивация и активация в концентрированной азотной кислоте

Пассивация железа в концентрированной азотной кислоте является классическим примером пассивации металлов^{4, 149}. Принципиально пассивацию можно объяснить окисляющим действием азотной кислоты, которое можно характеризовать с помощью катодной кривой плотность тока — напряжение (кривая 2 на рис. 360). Однако в связи с очень сложной кинетикой реакций, протекающих на окислительно-восстановительном электроде $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ (см. § 127), процессы пассивации и активации очень запутаны.

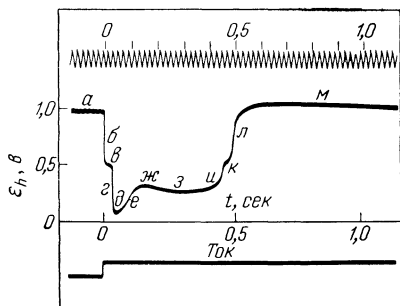


Рис. 364. Кривые потенциал — время при активации током и самопроизвольной репассивации железа в 12 н. растворе HNO_3 (по Бонгофферу и Феттеру¹⁶⁴).

С помощью катодного тока пассивное железо в азотной кислоте может активироваться. Однако через короткое время (порядка секунд), несмотря на продолжающуюся катодную поляризацию, наступает самопроизвольная репассивация, которая через определенное время при непрерывном пропускании катодного тока сменяется активацией.

Протекающие при этом процессы подробно объяснены в работах Бонгоффера и сотрудников^{19 - 22, 150 - 152} и Феттера^{23 - 25, 48, 153}. На рис. 364 приведены типичные кривые потенциал — время для активации катодным током с самопроизвольной репассивацией. (Ниже на рис. 366г будет показано несколько подобных циклов при непрерываемом катодном токе.) Феттер^{24, 25, 48} дает следующее толкование этим кривым:

а — смешанный потенциал, обусловленный катодной реакцией восстановления HNO_3 и анодным растворением пассивного железа со скоростью⁴⁸ i_K ;

б — повышение перенапряжения после включения тока и заряджение двойного слоя²⁴;

в — достижение Фладе-потенциала и восстановление части пассивирующего слоя²⁴;

г — полное разрушение пассивирующего слоя за счет локального действия тока между пассивными и активными участками²⁴;

д — активное состояние достигнуто; происходит выделение

H_2 и образование HNO_2 с одновременным растворением железа; смешанный потенциал активного железа ²⁵;

e — увеличение концентрации HNO_2 и связанное с этим уменьшение поляризуемости окислительно-восстановительного электрода HNO_3/HNO_2 , сопровождаемое сдвигом смешанного потенциала в положительном направлении; скорость растворения ²⁵ порядка $1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$;

ж — максимальное значение ϵ_h вследствие минимальной поляризуемости, так как рост концентрации HNO_2 и обеднение раствора по HNO_3 оказывают противоположное действие ²⁵;

з — стационарное состояние в отношении восстановления HNO_3 с одновременным растворением активного железа ²⁵;

и — окисление ионов Fe^{2+} азотной кислотой до ионов Fe^{3+} с образованием HNO_2 ; связанное с этим уменьшение катодной поляризуемости окислительно-восстановительных систем $HNO_3 - HNO_2$ и $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ и сдвиг смешанного потенциала активного железа в положительном направлении ²⁵;

к — наступление пассивности при достижении Фладе-потенциала ²⁵;

л — сдвиг потенциала свежезапассивированного металла до значений, соответствующих потенциалу слабополяризованной системы ²⁵ $HNO_3 - HNO_2$;

м — несколько сдвинутый за счет катодного непрерываемого тока смешанный потенциал, обусловленный растворением пассивного железа (со скоростью i_k) и катодным восстановлением HNO_3 ; диффузия от электрода образующейся ²⁵ HNO_2 .

По данным Бонгоффера и сотрудников ^{20, 21, 150}, для активации необходима некоторая *минимальная плотность тока*, которая равна предельной плотности тока i_p реакций окислительно-восстановительной системы $HNO_3 - HNO_2$ *. Так как рост концентрации продукта реакции HNO_2 приводит к увеличению предельного тока (см. § 127), протекание катодного тока, сопровождающееся автокаталитическим повышением концентрации HNO_2 , вызывает рост i_p . К моменту времени, соответствующему концу участка *в* кривой (см. рис. 364), на поверхности образуются активные дырки, которые независимо от того, протекает ли катодный непрерываемый ток или нет, приводят к активации всей поверхности благодаря локальному действию тока. Критерием возможности активации или репассивации являются величина концентрации HNO_2 и зависящее от нее значение предельного тока реакции i_p , достигнутые к этому моменту времени. Плотность катодного тока i_a должна быть больше, чем соответствующая концу

* Уменьшение i_p на величину плотности коррозионного тока $i_k \ll |i_p|$ не имеет значения.

участка ϵ кривой предельная плотность тока реакции i_p окислительно-восстановительной системы $\text{HNO}_3\text{—HNO}_2$. Путем медленного повышения плотности тока i_a можно увеличить предельную плотность тока i_p , при которой еще не наступает никакой активации. Так удается «пройти» в область более высоких плотностей тока ⁹². В соответствии с этим добавка HNO_2 способствует значительному повышению минимальной плотности тока.

Как показали Бейнерт и Бонгоффер ^{20, 150}, активация может быть достигнута также при действии импульса катодного тока $Q = it$, который вызывает образование активных дырок на поверхности, достаточной для самопроизвольной активации *. Для больших плотностей тока $|i| \gg |i_a|$ имеет силу закон $Q = it = \text{const}$. Величина Q имеет значение примерно от 100 до 200 $\text{мкк} \cdot \text{см}^{-2}$ и возрастает с ростом концентрации HNO_3 и HNO_2 ^{20, 150, 151}.

В соответствии с исследованиями Бонгоффера и сотрудников ⁹², сразу после репассивации, а также еще в течение некоторого времени (минуты) минимальная плотность тока i_a и минимальное количество электричества Q заметно повышены. Это явление можно объяснить временным повышением концентрации HNO_2 у поверхности. Для железа, содержащего углерод, это явление выражено особенно отчетливо. По Феттеру и Боссу ¹⁵³, после репассивации железа происходит медленное окисление азотной кислотой цементита (Fe_3C), который в течение короткого времени пребывания железа в активном состоянии остается на поверхности в виде черной нерастворившейся губки. При окислении цементита образуется азотистая кислота, которая вплоть до момента израсходования Fe_3C (несколько минут) вызывает повышение значений i_a и Q . С прекращением такого повышения ^{22, 151}, если прерывать ток, через некоторое время может наступить новая активация. Благодаря этому периодически возникают активация и пассивация железа.

Согласно Хеткот ¹⁵⁴ и Лилли ¹⁵⁵, активирование определенных мест на железной проволоке в азотной кислоте, происходящее вследствие локального действия тока вдоль проволоки, приводит к возникновению активационных волн, которые имеют определенное сходство с нервной проводимостью. На этой основе создана модель нервов Оствальда — Лилли. Бонгоффер и Реннеберг ¹⁵¹, а также Франк ¹⁵⁶ нашли, что скорость распространения таких волн возрастает с увеличением проводимости электролита, диаметра проволоки и температуры. По порядку величины эта скорость равна $10\text{—}100 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$.

* Локальный ток i_d должен быть больше тока i_p восстановления HNO_3 .

Все характерные для активации явления имеют свои аналогии в физиологии нервной проводимости. Такими аналогами являются «реобазис» для минимальной плотности тока i_a , «порог возбудимости» для минимального количества электричества Q , «аккомодация» для появления катодных токов и «рефрактерность» для значительного повышения величин i_a и Q в результате репассивации.

§ 194. Периодические электродные процессы

Если пассивируемые электроды находятся в гальваностатических (или потенциостатических) условиях, часто наблюдают периодические колебания их потенциалов (соответственно плотностей тока). В отсутствие внешнего тока также могут иметь место периодические колебания потенциала. Эти явления связаны с закономерным переходом электрода из активного в пассивное состояние и обратно.

Подробному исследованию теории такого рода периодических процессов и связанных с ними явлений неустойчивости посвящены работы Бонгоффера и Лангхаммера¹⁵⁷, а также Франка^{26, 68, 158}. Зависимость тока i от потенциала ϵ электрода определяется кривой плотность тока — потенциал. Для того чтобы задать определенную пару значений i_1 (ϵ_1), в общем случае необходимо включить электрод в цепь. Если напряжение внешнего источника тока в такой цепи равно U , напряжение ячейки $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_B$, а общее омическое сопротивление цепи R , то плотность тока можно найти с помощью уравнения

$$iqR = U - \Delta\epsilon = U + \epsilon_B - \epsilon \quad (6.19)$$

где q — поверхность электрода; ϵ_B — постоянное значение потенциала вспомогательного электрода.

Таким образом, состояния $i(\epsilon)$, устанавливающиеся в результате замыкания цепи, можно графически найти как точки на *прямой сопротивления*, описываемой уравнением (6.19). Наклон прямой сопротивления должен быть отрицательным $\frac{di}{d\epsilon} < 0$.

На рис. 365 представлены прямые сопротивления с различными наклонами в изображении Франка⁶⁸: случай *б* — с наклоном $1/R = \frac{di}{d\epsilon} = 0$ соответствует гальваностатическим, а случай *в* — с наклоном $1/R = \frac{di}{d\epsilon} = \infty$ — потенциостатическим условиям замыкания цепи; значения $1/R$ в случае *а* произвольны ($-\infty > 1/R > 0$). Если поляризационные кривые имеют только

положительный наклон $\frac{di(\epsilon)}{d\epsilon} > 0$ (кривые I, рис. 365), состояние электрода всегда стабильно. Иначе обстоит дело, если на кривых плотность тока — напряжение есть участки с отрицательным

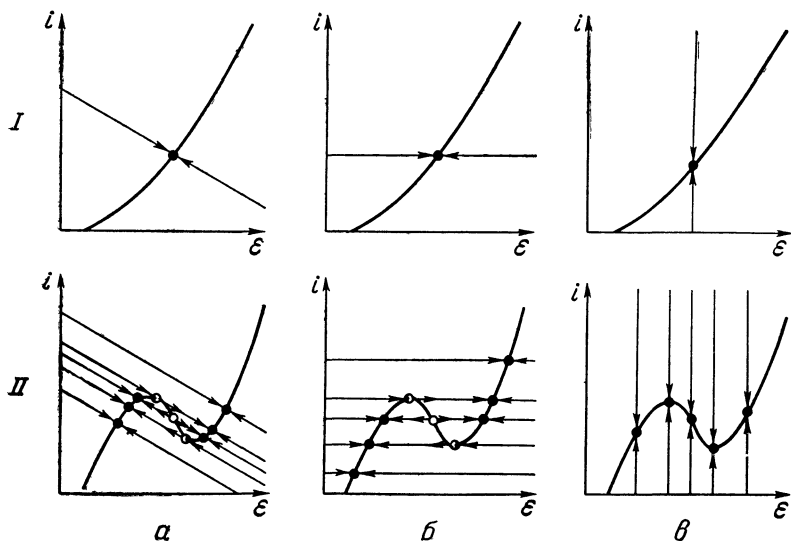


Рис. 365. Зависимость стабильности состояния электрода от формы поляризационной кривой $i(\epsilon)$ (I и II) и от положения прямой сопротивления (а, б и в) (по Франку¹⁵⁸):

б — характеризует гальваностатические ($di/d\epsilon = 0$); в — потенциостатические ($di/d\epsilon = \infty$) условия.

наклоном $\frac{di(\epsilon)}{d\epsilon} < 0$, например как на кривых II рис. 365. В соответствии с наклоном прямых сопротивления существуют условия стабильного и нестабильного состояния электрода (рис. 365). Поляризационные кривые второго вида (II, рис. 365) характерны для электродов, переходящих из активного в пассивное состояние*. Условием стабильности в этом случае является

$$-\frac{di(\epsilon)}{d\epsilon} < \frac{1}{R} \quad (6.20)$$

Таким образом, в определенных условиях стабильное состояние электрода может сохраняться даже при отрицательном наклоне

* Вагнер на Международном коллоквиуме по пассивности металлов в Хайлигенберге в 1958 году предложил даже использовать такую форму поляризационной кривой для характеристики пассивного состояния металла.

поляризационной кривой. Для этого только необходимо, чтобы величина отрицательного наклона поляризационной кривой была меньше величины отрицательного наклона прямой сопротивления.

Колебания потенциала или тока наблюдаются только в тех случаях, когда поляризационные кривые $i(\epsilon)$ изменяются вследствие концентрационных изменений в электролите. В рассмотренном выше случае растворения железа в азотной кислоте изменяется концентрация HNO_2 и в связи с этим кривая плотность тока — потенциал для реакции восстановления HNO_2 (рис. 360). Соответственно периодически превосходятся границы стабильного состояния, что приводит к наступлению активации и пассивации через определенные промежутки времени.

Франк и сотрудники^{26, 159-163 *} наблюдали описанные выше периодические явления на самых различных системах в широкой области частот колебаний. Экспериментальные кривые потенциал — время и плотность тока — время для различных систем представлены на рис. 366. Кривая *a* показывает осцилляции плотности тока в потенциостатических условиях при потенциале $\epsilon_h = +0,49$ в, который лежит несколько отрицательнее Фладе-потенциала для железа в 1 н. растворе серной кислоты. В связи с этим пассивное состояние не является стабильным, и железо активируется, что можно видеть по

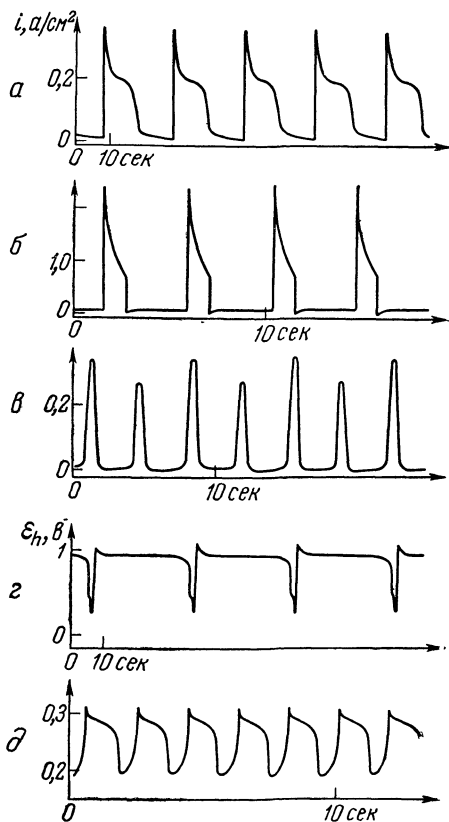


Рис. 366. Осцилляции, наблюдающиеся при исследовании различных систем в потенциостатических (*a*, *б*, *в*) и гальваностатических (*г*, *д*) условиях:

a — Fe, 1 н. H_2SO_4 , $\epsilon_h = +0,49$ в; *б* — Au, 4 н. HCl, $\epsilon_h = +1,8$ в; *в* — Zn, 4 н. NaOH, $\epsilon_h = -1,1$ в; *г* — Fe, 14 н. HNO_3 , $i = -40$ ма·см⁻²; *д* — Co, 0,4 М CrO₃ + 1 н. HCl, без тока.

* А также в неопубликованной работе Франка и Шурига (дипломная работа Шурига, Гёттинген, 1955 г.).

сильному возрастанию плотности коррозионного тока. При такой сильной коррозии концентрация ионов H^+ снижается, что приводит к изменению Фладе-потенциала, поскольку он зависит от рН. В связи с этим потенциостатически поддерживаемый потенциал оказывается более положительным, чем Фладе-потенциал e_F , и железо пассивируется (плотность тока резко снижается). После того, как концентрация ионов водорода снова выравнивается вследствие диффузии, весь процесс начинается сначала. Колебания, показанные на рис. 366 а, представлены также на рис. 346.

При растворении золота (рис. 366б) совместно с осцилляциями изменяется концентрация ионов хлора, а при растворении цинка (рис. 366в) — концентрация ионов OH^- . Рис. 366г представляет собой уже подробно рассмотренный случай растворения железа в азотной кислоте (см. рис. 364). Здесь закономерно изменяется концентрация азотистой кислоты. При растворении кобальта в растворе $CrO_3 + HCl$ с изменением содержания продуктов коррозии колеблется плотность катодного тока восстановления CrO_3 . На осцилляции влияет также положение прямых сопротивления.

Сопряженные периодические процессы на большом числе примеров были исследованы также Франком и Меншером¹⁵⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hisinger W., Berzelius J. J., *Gilb. Ann.*, **27**, 275 (1807).
1а. Фрумкин А. Н., *Z. phys. Chem.*, **160**, 116 (1932).
2. Schönbein Ch. F., *Pogg. Ann.*, **37**, 491 (1836).
3. Schönbein Ch. F., Faraday M., *Phil. Mag.* (3), **9**, 53, 57, 122 (1836).
4. Gmelins Hdb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 59 (Fe) A, Verlag Chemie, Weinheim, S. 314.
5. Flade F., *Z. phys. Chem.*, **76**, 513 (1911).
6. Wagner C., Выступление в дискуссии, Международный коллоквиум по пассивности металлов, Heiligenberg, 1957.
7. Vetter K. J., *Passivierende Filme und Deckschichten*, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1956, S. 72—89.
8. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, 1952.
9. Uhlig H. H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **6**, 843 (1954).
10. Кабанов Б. Н., Лейкис Д. И., *ЖФХ*, **20**, 995 (1946); *Acta Physicochim. URSS*, **21**, 796 (1946); *ДАН СССР*, **58**, 1685 (1947).
11. Колотыркин Я. М., Княжева В. М., Бунэ Н. Я., Труды 4-го Всесоюзного совещания по электрохимии, 1956; *Z. Elektrochem.*, **62**, 664 (1958).
12. Nackerman N., *Z. Elektrochem.*, **62**, 632 (1958).
13. Schwabe K., Dietz G., *Z. Elektrochem.*, **62**, 751 (1958).
14. Schwabe K., *Z. phys. Chem.*, **214**, 343 (1960).
15. Schwabe K., *Electrochim. Acta*, **3**, 186 (1960).
16. Schwabe K., Müller K., Loge A., *Electrochim. Acta*, **8**, 193 (1963).
17. Швабе К., *Защита металлов*, **2**, 393 (1966).
18. Franck U. F., *Z. Naturforsch.*, **4a**, 378 (1949).

19. Bonhoeffer K. F., Z. Elektrochem., 47, 147 (1941).
20. Beinert H., Bonhoeffer K. F., Z. Elektrochem., 47, 536 (1941).
21. Bonhoeffer K. F., Brauer E., Langhammer G., Z. Elektrochem., 52, 29 (1948).
22. Bonhoeffer K. F., Haase V., Langhammer G., Z. Elektrochem., 52, 60 (1948).
23. Bonhoeffer K. F., Vetter K. J., Z. phys. Chem., 196, 127 (1950).
24. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 675 (1951).
25. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 56, 106 (1952).
26. Franck U. F., Habilitationsschrift, Göttingen, 1954.
27. Bartlett J. H., Trans. Electrochem. Soc., 87, 521 (1945).
28. Bartlett J. H., Stephenson L., J. Electrochem. Soc., 99, 504 (1952).
29. Nagayama M., Cohen M., J. Electrochem. Soc., 110, 670 (1963).
30. Сухотин А. М., Карташова К. М., ЖФХ, 32, 1632 (1958).
31. Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М., Защита мет., 1, 725 (1965); ДАН СССР (1966).
32. Weil K. G., Bonhoeffer K. F., Z. phys. Chem. (N. F.), 4, 175 (1955).
33. Heusler K., Weil K. G., Bonhoeffer K. F., Z. phys. Chem. (N. F.), 15, 149 (1958).
34. Рабанов Б. Н., Лейкис Д. И., Acta physicochim. URSS, 21, 769 (1946).
35. Лосев В. В., Рабанов Б. Н., ЖФХ, 28, 824, 914 (1954).
36. Cartledge G. H., Simpson R. F., J. Phys. Chem., 61, 973 (1957).
37. Cartledge G. H., Z. Elektrochem., 62, 684 (1958).
38. Arnold K., Vetter K. J., Z. Elektrochem., 64, 407 (1960).
39. Vetter K. J., Berndt D., Z. Elektrochem., 62, 378 (1958).
40. Müller E., Csupr V., Z. Elektrochem., 43, 42 (1937).
41. Rocha H. J., Lennartz G., Arch. Eisenhüttenwesen, 26, 117 (1955).
42. Колотыркин Я. М., Z. Elektrochem., 62, 664 (1958).
43. Rüdiger O., Fischer W. R., Z. Elektrochem., 62, 803 (1958).
44. Latimer W. M., Oxidation Potentials, 2 Aufl., Prentice Hall Inc., 1956.
45. Vetter K. J., Z. phys. Chem., 202, 1 (1953).
46. Vetter K. J., Z. phys. Chem. (N. F.), 4, 165 (1955).
47. Jaenicke W., Z. Elektrochem., 56, 473 (1952).
48. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 58, 230 (1954).
49. Vetter K. J., Arnold K., Z. Elektrochem., 64, 244 (1960).
50. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 274 (1951).
51. Franck U. F., Weil K. G., Z. Elektrochem., 56, 814 (1952).
52. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 59, 67 (1955).
53. Schottky W., Halbleiterprobleme, 11, 233 (1955), Herausgeg. von W. Schottky.
54. Bonhoeffer K. F., Franck U. F., Z. Elektrochem., 55, 180 (1951).
55. Engell H. J., Stolica N. D., Arch. Eisenhüttenwesen, 30, 239 (1959).
56. Schwabe K., Wiss. Z. Techn. Univ., Dresden, 11, 29 (1962).
57. Schwabe K., Weissmantel Ch., Z. phys. Chem., 215, 48 (1960).
58. Schwabe K., Schwenke W., Electrochim. Acta, 9, 1003 (1964).
59. Schwabe K., Electrochim. Acta, 6, 223 (1962).

58. Pryor M. J., Evans U. R., J. Chem. Soc., 1949, 3330; 1950, 1259; 1950, 1266.
59. Pryor M. J., J. Chem. Soc., 1950, 1274.
60. Engell H. J., Z. phys. Chem. (N. F.), 7, 158 (1956).
61. Pražak M., Pražak V., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 63, 73 (1956).
62. Pražak M., Pražak V., Čihál V., Z. Elektrochem., 62, 739 (1958).
63. Okamoto G., Kobayashi H., Nagayama M., Sato N., Z. Elektrochem., 62, 775 (1958).
64. Oliver R., Passiviteit van Ijzer en Ijzer — Chroom Legeringen, Dissertation, Leiden, 1955.
65. Uhlig H. H., Woodside G. E., J. Phys. Chem., 57, 280 (1953).
66. Yearian H. J., Randell E. C., Longo T. A., Corrosion, 12, 515t (1956).
67. Yearian H. J., Boren H. E., Warr R. E., Corrosion, 12, 561t (1956).
68. Rhodin T. N., Corrosion, 12, 123t (1956).
69. Franck U. F., Z. Elektrochem., 62, 649 (1958).
70. Tischer R. P., Gerischer H., Z. Elektrochem., 62, 50 (1958).
71. Pryor M. J., Z. Elektrochem., 62, 782 (1958).
72. Masing G., Metallkunde, 37, 97 (1946).
73. Ergang R., Masing G., Z. Metallkunde, 40, 311 (1949); 41, 272 (1950).
74. Straumanis M. E., Chen P. C., Metall, 7, 85 (1953).
75. Wagner C., Z. phys. Chem., 21B, 25 (1933).
76. Wagner C., Z. phys. Chem., 22B, 447 (1936).
77. Wagner C., Grünwald K., Z. phys. Chem., 40B, 455 (1938).
78. Schottky W., Wiss. Abh. Siemens-Konzern, 14, № 2, 1 (1935).
79. Verwey E. J. W., Physica, 2, 1059 (1935).
80. Mott N. F., Trans. Faraday Soc., 43, 429 (1947).
81. Mott N. F., J. Chim. Phys., 44, 172 (1947).
82. Cabrera N., Phil. Mag., 40, 175 (1949).
83. Cabrera N., Mott N. F., Rep. Progr. Physics, 12, 163 (1949).
84. Güntherschulze A., Betz H., Z. Physik, 91, 70 (1934); 92, 367 (1934).
85. Vermilyea D. A., Acta met., 1, 282 (1953).
86. Vermilyea D. A., Acta met., 2, 476 (1954).
87. Vermilyea D. A., J. Electrochem. Soc., 102, 655 (1955).
88. Bean C. P., Fischer J. C., Vermilyea D. A., Phys. Rev., 101, 551 (1956).
89. Dewald J. F., Acta met., 2, 340 (1954); J. Electrochem. Soc., 102, 1 (1955).
90. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 62, 642 (1958).
91. Weil K. G., Z. Elektrochem., 59, 711 (1955).
92. Okamoto G., Nagayama M., Sato N., J. Chem. Soc. Japan, 93, 238 (1957).
93. Vetter K. J., Z. Elektrochem., 55, 274 (1951).
94. Cartledge G. H., J. Phys. Chem., 59, 979 (1955); 60, 28, 1037, 1571 (1956).
95. Hauffe K., Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1956, S. 110—116.
96. Tronstad L., Z. phys. Chem., 142A, 241 (1929); 158A, 369 (1932); Trans. Faraday Soc., 29, 502 (1933).
97. Tronstad L., Borgmann C. W., Trans. Faraday Soc., 30, 349 (1934).
98. Tronstad L., Höverstad T., Z. Phys. Chem., 170A, 172 (1934).
99. Tronstad L., Trans. Faraday Soc., 31, 1151 (1935).

95. Winterbottom A. B., Trans. Faraday Soc., **42**, 487 (1946); J. Opt. Soc. Am., **38**, 1074 (1948); J. Iron Steel Inst., **165**, 9 (1950); Z. Elektrochem., **62**, 181 (1958).
96. Schwarz W., Z. Elektrochem., **55**, 170 (1951).
97. Uhlig H. H., O'Connor T. L., J. Electrochem. Soc., **102**, 562 (1955).
98. Gulbransen E. A., Trans. Elektrochem. Soc., **82**, 375 (1942).
99. Tronstad L. Z., Physik. Chem., **142**, 241 (1929); спец. стр. 265.
100. Pfisterer H., Politycki A., Fuchs E., Z. Elektrochem., **63**, 257 (1959).
101. Roberts R. H., Shutt W. J., Trans. Faraday Soc., **34**, 1455 (1938).
102. Heumann Th., Diekötter F. W., Z. Elektrochem., **62**, 745 (1958).
103. Mahla E. M., Nielsen N. A., Trans. Electrochem. Soc., **93**, 1 (1948).
104. Rhodin T. N., Ann. N. J. Akad. Sci., **58**, 855 (1954).
105. Nielsen N. A., Rhodin T. N., Z. Elektrochem., **62**, 707 (1958).
106. Feitknecht W., Z. Elektrochem., **62**, 795 (1958).
107. Evans U. R., J. Chem. Soc., **1927**, 1020; Nature, **120**, 584 (1927).
108. Evans U. R., Stockdale J., J. Chem. Soc., **1929**, 2651.
109. Vernon W. H. J., Wormwell F., Nurse T. J., J. Chem. Soc., **1939**, 624; J. Iron Steel Inst., **150**, 281 (1944).
110. Iitaka I., Miyake S., Iimori T., Nature, **139**, 156 (1937).
111. Mayne J. E. O., Pryor M. J., J. Chem. Soc., **1949**, 1831.
112. Mayne J. E. O., Menter J. W., Pryor M. J., J. Chem. Soc., **1950**, 3229.
113. Mayne J. E. O., Menter J. W., J. Chem. Soc., **1954**, 99, 103.
114. Hoar, Evans, J. Chem. Soc., **1932**, 2476.
115. Powers, Hackermann, J. Electrochem. Soc., **100**, 314 (1953).
116. Brasher, Stove, Chem. a. Ind., **171** (1952).
117. Cohen, Beck, Z. Elektrochem., **62**, 696 (1958).
118. Данков П. Д., Шишаков Н. А., ДАН СССР, **24**, 553 (1939).
119. Evans U. R., J. Chem. Soc., **1930**, 478.
120. Evans U. R., Z. Elektrochem., **62**, 619 (1958).
121. Rhodin T. N., Corrosion, **12**, 465t (1956).
122. Pryor M. J., Keir D. S., J. Elektrochem. Soc., **102**, 370 (1955).
123. Rüetschi P., Cahán B. D., J. Electrochem. Soc., **104**, 406 (1957).
124. Burbank J., J. Electrochem. Soc., **103**, 87 (1956).
125. Huber K., Z. Elektrochem., **62**, 675 (1958).
126. Shutt W. J., Watton A., Trans. Faraday Soc., **28**, 740 (1932); **29**, 1209 (1933); **30**, 914 (1934).
Shutt W. J., Trans. Faraday Soc., **31**, 636 (1935).
127. Müller E., Schwabe K., Z. Elektrochem., **40**, 863 (1934).
128. Vetter K. J., Abend R., J. Oberflächentechn., **15**, 146 (1959).
129. Roberts R. H., Shutt W. J., Trans. Faraday Soc., **34**, 1455 (1938).
130. Кабанов Б. Н., Лейкис Д. И., ДАН СССР, **58**, 1685 (1947).
131. Ванюкова Л. В., Кабанов Б. Н., ЖФХ, **28**, 1025 (1954).
132. Landsberg R., Hollnagel M., Z. Elektrochem., **58**, 680 (1954); **60**, 1098 (1954).
133. Волчкова Л. М., Антонова Л. Г., Красильщикова А. И., ЖФХ, **23**, 14 (1949).
134. Heumann Th., Rösener W., Z. Elektrochem., **59**, 722 (1955).
135. Grube G., Z. Elektrochem., **33**, 389 (1927).

136. Landsberg R., Z. phys. Chem., **206**, 291 (1957).
- Landsberg R., Bartlet H., Z. Elektrochem., **61**, 1162 (1957).
137. Bonhoeffer K. F., Franck U. F., Z. Elektrochem., **55**, 180 (1951).
138. Bowden F. P., Proc. Roy. Soc. (London), **125A**, 446 (1929).
139. Butler J. A. V., Armstrong G., Proc. Roy. Soc., **137A**, 604 (1932).
- Armstrong G., Himsforth F. R., Butler J. A. V., Proc. Roy. Soc., **143A**, 89 (1934).
- Butler J. A. V., Drewer G., Trans. Faraday Soc., **32**, 427 (1936).
- Pearson J. D., Butler J. A. V., Trans. Faraday Soc., **34**, 1163 (1938).
140. Hickling A., Trans. Faraday Soc., **41**, 333 (1945); **42**, 518 (1946).
141. Gerischer H., Angew. Chem., **70**, 285 (1958).
142. Blair H. A., J. gen. Physiol., **15**, 709 (1932); **16**, 177 (1932).
143. Göhr H., Lange E., Naturwiss., **43**, 12 (1956).
144. Roth W. A., Wienert F., Arch. Eisenhüttenwesen, **7**, 459 (1934).
145. Le Chatelier, Compt. rend., **120**, 624 (1895); Bull. Soc. chim. (3), **13**, 648 (1883).
146. Fricke R., Zerrweck W., Z. Elektrochem., **43**, 52 (1937).
147. Hägg G., Z. phys. Chem., **B29**, 95 (1935).
148. Heusler K., Z. Elektrochem., **62**, 582 (1958).
149. Schönbein Ch. F., Pogg. Ann., **37**, 394 (1836).
150. Beinert H., Bonhoeffer K. F., Z. Elektrochem., **47**, 441 (1941).
151. Bonhoeffer K. F., Renneberg W., Z. Physik, **118**, 389 (1941).
152. Bonhoeffer K. F., Naturwiss., **31**, 270 (1943); Ber. Sächs. Akad. Wiss., **95**, 57 (1943).
153. Vetter K. J., Booss H. J., Z. Elektrochem., **56**, 16 (1952).
154. Heathcote H. L., Z. phys. Chem., **37**, 368 (1901); J. Soc. chem. Ind., **26**, 899 (1907).
155. Lillie R. S., Science (New York), **48**, 51 (1918); J. Gen. Physiol., **3**, 107 (1920); **7**, 473 (1925); **13**, 1 (1929); **14**, 349 (1931); **19**, 109 (1935).
156. Franck U. F., Z. Elektrochem., **55**, 154 (1951); Angew. Chem., **61**, 332 (1949).
157. Bonhoeffer K. F., Z. Elektrochem., **52**, 24 (1948).
- Bonhoeffer K. F., Langhammer G., Z. Elektrochem., **52**, 67 (1948).
158. Franck U. F., Z. phys. Chem. (N. F.), **3**, 183 (1955).
159. Franck U. F., Meunier L., Z. Naturforsch., **8b**, 396 (1956).
160. Franck U. F., Progress in Biophysics, **6**, 171 (1956).
161. Lüdering H., Diss. Göttingen, 1955.
162. Franck U. F., Elektronen- und Ionenleitung in elektrolytischen Deckschichten und ihre Bedeutung für die Passivität der Metalle, in «Halbleiterprobleme II», Vieweg, 1955, S. 214—232.
163. Meunier L., Proc. CITCE, 1951, Bern, **3**, 247 (1952).
164. Bonhoeffer K. F., Vetter K. J., Z. phys. Chem., **196**, 127 (1950).

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $a, b \dots$ — константы уравнений
 a, b — число атомов в Me_aA_b
 a — активность
 c, c_j — концентрация веществ S и S_j
 $c_{ад}$ — концентрация ад-атомов
 c_M, c_X, c_{Me} и т. п. — концентрация комплекса, комплексообразователя, металла и т. п.
 C — емкость
 $C_{дв}, C_{к}, C_{пол}, C_p$ и т. п. — емкость диффузной части двойного слоя (дифференциальная; K_d — интегральная), двойного слоя общая, кристаллизационная (импеданс кристаллизации), поляризационная, реакционная и т. п.
 D — коэффициент диффузии; диэлектрическая проницаемость
 e^- — элементарный заряд; электрон
 E — энергия; энергия активации
 E_0 — нормальный потенциал
 $E_{0,h}$ — нормальный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду
 $E_{Ф}$ — электронный уровень Ферми
 $E_{Г}, E_{Ф}$ — нормальный потенциал реакции Гейровского и Фольмера
 f — частота
 $F = 96491,2$ абс. к/г-эке — число Фарадея
 G — изобарно-изотермический потенциал (изобарный потенциал, функция Гиббса, свободная энтальпия)
 $h_{эл}$ — энергетический уровень электрона
 Δh — теплота полной реакции перехода
 H — энтальпия
 i — плотность тока
 i_0, i_0^* — плотность тока обмена; кажущаяся плотность тока обмена
 $i_{0,о}, i_{0,в}$ — плотность тока обмена окисления, восстановления
 $i_{0,Г}, i_{0,Ф}$ — плотность тока обмена реакции Гейровского и Фольмера

- $i_{0,A}$, $i_{0,Me}$, $i_{0,M}$ — плотность тока обмена аниона, металла и комплексного иона в растворе
 i_A , i_{Me} , i_M — плотность тока аниона, металла и иона металла в кристалле
 i_+ , i_- — анодная и катодная составляющие плотности тока
 $+i_A, -i_A, +i_M, -i_M$ — анодные и катодные составляющие плотности тока
 i_A и i_M
 i_K — плотность тока кристаллизации и коррозии
 i_L — локальная плотность тока
 i_P — плотность тока перехода
 i_R — плотность тока растворения и реакции
 I — сила тока, теплота ионизации
 $j = \sqrt{-1}$, мнимая величина
 k — константа скорости реакции
 K — константа диссоциации, константа равновесия
 K_D — интегральная емкость диффузной части двойного слоя
 l — длина электрода
 L — теплота сублимации
 m — скорость вращения электрода (об/сек)
 M — молекулярный вес
 n — валентность электродной реакции
 N_A — число Авогадро
 N_D — число Лёшмидта
 Nu — число Нуссельта
 p — парциальное давление; давление
 Pr — число Прантля
 q — часть поверхности электрода, металла
 Q — количество электричества; плотность зарядов на поверхности металла
 $Q_{эл}$ — избыточный заряд электролита
 r — радиус
 R — газовая постоянная; омическое сопротивление
 R_c — концентрационное сопротивление; омическая компонента импеданса концентрации
 R_D — сопротивление диффузии
 R_P — сопротивление реакции; омическая компонента импеданса реакции
 $R_{P,ст}$ — сопротивление реакции, стационарное
 $R_{Ф}$ — фарадеевское сопротивление; омическая компонента импеданса поляризации
 Re — число Рейнольдса
 s — толщина
 S — энтропия
 S_j — вещество j -ое
 $S_{ад}$ — ад-атом
 S_B — восстановитель
 S_O — окислитель
 S_M — комплекс, ад-атом, промежуточное состояние
 t — время, температура (в °C)
 T — абсолютная температура (в °K)
 u — подвижность ионов
 v — скорость

- V — объем
 W — количество теплоты; теплота Пельтье; вероятность
 X — комплексобразователь
 x, y, z — координаты
 z — алгебраическая величина заряда частицы; валентность

* —

- α_+ , α_- — коэффициент перехода анодной и катодной реакции
 α_{Γ} , α_{Φ} — коэффициент перехода реакции Гейровского и Фольмера
 β — коэффициент
 γ — коэффициент активности
 Γ — ионная сила; ионная концентрация
 δ — толщина двойного слоя; угол сдвига фаз
 δ_{Γ} — толщина диффузной части двойного слоя (слоя Гельмгольца)
 $\delta_{\text{ПР}}$ — толщина пограничного слоя Прантля
 $\delta_{\text{Р}}$ — толщина реакционного слоя
 ε — разность потенциалов; напряжение ячейки
 ε_0 — равновесный потенциал
 ε^* — абсолютный нулевой потенциал
 ε_h — потенциал электрода, выраженный в водородной шкале
 $\varepsilon_{\text{Б}}$ — потенциал Биллитера
 $\varepsilon_{\text{Д}}$ — диффузионный потенциал
 $\varepsilon_{\text{Д}}$ — потенциал Доннана
 $\varepsilon_{\text{Л}}$ — потенциал Липмана (потенциал нулевого заряда)
 $\varepsilon_{\text{М}}$ — мембранный потенциал
 $\varepsilon_{\text{макс}}$ — максимальный потенциал
 $\varepsilon_{\text{см}}$ — смешанный потенциал
 $\varepsilon_{\text{Ф}}$ — Фладе-потенциал
 ζ — дзета-потенциал; потенциал диффузной части двойного слоя
 η — перенапряжение; электрохимический потенциал; вязкость
 $\eta_{\text{с}}$ — концентрационное перенапряжение
 $\eta_{\text{е}}$ — электрохимический потенциал электрона
 $\eta_{\text{д}}$ — перенапряжение диффузии
 $\eta_{\text{к}}$ — перенапряжение кристаллизации
 $\eta_{\text{ом}}$ — сопротивление поляризации
 $\eta_{\text{ом}}^*$ — омическая составляющая сопротивления поляризации
 $\eta_{\text{п}}$ — перенапряжение перехода
 $\eta_{\text{р}}$ — перенапряжение реакции
 ϕ — время капания
 θ — степень покрытия
 κ — удельная электропроводность
 λ — эквивалентная электропроводность
 μ — химический потенциал
 ν — кинематическая вязкость
 ν_j — стехиометрический коэффициент
 ξ — расстояние от поверхности
 ξ_0 — глубина проникновения концентрационной волны
 ρ — постоянная Планка
 ρ — плотность; плотность объемного заряда
 σ — поверхностное натяжение; фактор шероховатости
 τ — константа времени; переходное время
 $\tau_{\text{а}}$ — время активации
 $\tau_{\text{пас}}$ — время пассивации

- φ — напряжение Гальвани, потенциал Гальвани; разность внутренних потенциалов
 $\varphi_{\text{вак}}$ — потенциал вакуума
 φ_{Γ} — функция Гельмгольца
 Φ — работа выхода электрона
 χ — поверхностный потенциал
 ψ — потенциал Вольта, напряжение Вольта, внешний потенциал
 ω — угловая скорость; скорость миграции частиц

*

- A — анион
K — катион
M — комплекс
Me — металл
Пр — произведение растворимости
Эл — электролит

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ад-атом 135, 138, 164, 313—314
адсорбционная емкость 706
концентрация равновесная 707
потенциал химический 708
распределение
— во времени 323
— между параллельными ступенями роста 318
— при симметричной поверхностной диффузии 329
скорость образования из мест роста 331
степень покрытия равновесная 707
энталпия образования 708
- Адсорбция
водорода на металлах 609, 615—616
— в присутствии ядов 615—616
— определение по кривым заряджения 612
— — по $\epsilon-i$ кривым 616
— равновесная 609
— — связь с изотермой Лангмюра 609—610
специфическая ионов и молекул 107, 115
— и влияние на выделение H_2 597—602
— и скачок потенциала в плотной части двойного слоя 102
— и строение двойного слоя 109
— и электрокапиллярная кривая 107
- Активация пассивных металлов 828
- Активность
воды в концентрированных электролитах 62
средняя электролита 54
- Анод 29
- 54 К. Феттер.
- Больцмана соотношение для энтропии 346
- Валентность
перехода 164
электродной реакции 32
- Висмут, катодное выделение 704
- Вода
напряжение разложения 647
обессоливание 84
- Водород 603
диффузия в металлах 637, 641—645
перекись — см. Перекись водорода
растворимость в металлах 645
«сплавы» с палладием 645
- Водородная шкала потенциалов 24
- Водородное перенапряжение, см. также Электрод водородный
зависимость от давления водорода 604—606
— от добавок посторонних ионов 596—597
— от плотности тока 552—583
— — — и уравнение Тафеля 573—575
— от природы металла 607—609
— от pH 589—592
— — — с учетом ζ -потенциала 588—589, 592—596
остаточное 639—640
передача на неполяризуемую сторону 641—645
перенапряжение ионизации 583—588
— — зависимость от давления 607
- Вольта потенциал 24

- Восстановление
 влияние ζ -потенциала 538—539
 окисного слоя 650—654
 персульфата и других анионов 537—540
 полярографическое 542—543
 Ti^{4+} в присутствии гидроксил-амин 548
 UO_2^{2+} 550
- Восстанавливающиеся примеси, спо-собы удаления 578
- Время полупревращения примеси 578
- Выделение металлов на ртутном элек-троде 252—256
- Выход по току 430, 780—781
- Вязкость кинематическая 217, 393
- Гальвани* потенциал 24
- Гаусса* интеграл ошибок 295, 385
- Гендерсона* уравнение 73—74
- Гиббса — Гельмгольца* уравнение 38
- Даниэля* элемент 22, 32
- Двойной электрический слой 96
 дипольный 109, 115
 — влияние адсорбции 115
 диффузная часть 96, 97, 100
 емкость — см. Емкость двойного электрического слоя
 плотная часть 96—97, 100, 103
 — внутренний слой 101
 — внешний слой 102
 схема распределения зарядов и потенциала 97, 101, 108
- Дислокация винтовая 315
- Диспропорционирование
 UO_2^{2+} 550
 хиноидов 67
- Диссоциация комплексов, определе-ние скорости 726—728
- Диффузионный слой 185, 216
 толщина при ламинарном тече-нии 217—218, 249
 — при турбулентном течении 219—221
 — в перемешиваемом электро-лите 221
 распределение концентраций 224—225
- Диффузионный ток 246—252
- Диффузия амбиполярная 833
- Доннана* потенциал 76—86
- Емкость двойного электрического слоя 100, 102—104, 373
 дифференциальная 99—100
 — зависимость от концентрации и потенциала 103—104
 диффузной части 99, 103, 111
 интегральная 99—100
 — зависимость от потенциала 106
 константа времени 449
 плотной части 100, 103
- Емкость диффузии 231, см. также Импеданс диффузии
- Емкостной ток 181
- Железо**
 восстановление ионов в при-сутствии H_2O_2 547—548
 диаграмма Пурбэ 787—788
 пассивность 796, 830—837
- Закон**
 Фарадея 29
 Эйнштейна — Смолуховского 233
- Зародыши**
 двухмерные 314—315
 критические 345, 353
 образование, вероятность 314
 — работа 346—347, 354, 704
 — скорость 344—348, 354, 705
 разрастание 348—351
 трехмерные 353, 704
- Заряд**
 объемный в металле 173
 — в полупроводнике 154
 «пробный» 24
- Зона**
 валентная 149—150
 запретная 149—150
 проводимости 149—150
- Зонды для измерений потенциала 418
- Ильковича* уравнение 247, 250
- Иммунность 788
- Импеданс**
 диффузии 227—232
 — зависимость от частоты 232
 — эквивалентная схема 231
 — электродов металл/ионы ме-талла 725—726
 кристаллизации 355
 — при замедленной поверхно-стной диффузии 355—360
 — при замедленном вхождении в ступени или места роста 360

- Импеданс
 реакции 282
 — омическая и емкостная компоненты 287, 291—293
 — при замедленной гомогенной реакции 282—289
 — при замедленной гетерогенной реакции 290—293
 — смещение по фазе 289, 293
 фарадеевский 374
 — зависимость от частоты 443
 — на неоднородной поверхности 446—447
 — при замедленных диффузии и реакции 375—376
 — — — переходе и диффузии 374—375
 — — — переходе, реакции и диффузии 377—380
 — эквивалентная схема 374, 376, 378
- Ингибиторы (выделения H_2) 599
- Иональная концентрация 98, 589
- Ионная (ые)
 кристаллы, растворение 733
 — — с образованием комплексов 736—738
 — превращения 748—749
 подвижность 70
 сила 98
- Ионообменные смолы 77
- Каталитические волны 603
- Катионита матрица 77
- Катод 29
- Кислород
 анодное выделение 656—662
 катодное восстановление 662
 — — в присутствии катализаторов 548—549
 — — на разных металлах 663
 — — механизм 667—669
 перенапряжение, влияние добавок посторонних ионов 658
 — — природы металла 659
 — — — растворителя 660
 — — рН 657—658
 — — температуры 660
 — на разных металлах 656
 — спад во времени 662
- Коммутаторный метод 442
- Конвекция естественная 222
- Константа
 времени диффузии 640
 — емкости двойного слоя 449
 — заряжающейся системы 392
- Константа
 времени установления омического падения напряжения 441
 Джоуля 33
 диссоциации орг. кислот 544
 скорости реакций 541, 544—549
- Концентрационная волна 227—229, 283, 285
- Концентрационные цепи
 без переноса 53—55
 с переносом 51—53
- Коррозия 781—782
 в активном состоянии 782
 в пассивном состоянии 803—808
 в присутствии окислителей 784
 — — — комплексобразователей 785—786
 на физически неоднородных поверхностях 791—792
 на химически неоднородных поверхностях 788—791
 скорость 782
- Косселя — Странского теория роста кристаллов 314—315
- Коэффициент
 активности средний 55
 диффузии иона H^+ 572
 перехода 143, 146, 164, 166.
 — кажущийся 320, 708
 — при стадийном протекании электродной реакции 178
 — реакции Гейровского 558
 — — Фольмера 553
 — эффективный 156, 170, 174
- Кривая (ые)
 заряжения 612, 651, 654—655
 потенциал — время 447—451
 потенциальной энергии 139—140
 ток — время 453—458
 ток — потенциал пассивирующихся металлов 797
 $\epsilon-i$ аддитивное сложение 778
 электрокапиллярная 105, 107
- Кристаллизация 135
 без образования зародышей 315
 вблизи ступени роста 315—326, 332—334
 на винтовых дислокациях 338
 при замедленной диффузии вокруг места роста 335
 — — — к местам роста 315, 327—330
 при замедленном выходе из мест роста 330—332
 при непосредственном вхождении в ступени роста 335

- Кристаллизация
 пути 314—315
 с образованием зародышей 343—353
- Кристаллов ступень роста 314
 параллельные 316
 распределение по поверхности 319
 скорость перемещения 321
 спиральная 338
- Кристаллы, теория роста 314—315
- Липпмана — Гельмгольца* уравнение 106
- Луггина — Габера* капилляр 392, 418
- Медь, катодное выделение 704
- Мембраны
 жидкие 89
 полупроницаемые 76
- Место роста кристалла 314
- Металлы
 выделение на катоде 704
 неблагородные 49
 окисление 809—814
 пассивность 796—844
 растворимые в ртути 252
- Миграция 187, 193
 скорость 412
- Мост переменного тока 629
- Напряжение
 Вольта 26
 Гальвани 25
 падение омическое 441
 — вблизи участков роста 341
 — время исчезновения 576
 — методы определения 441—442, 575
 разложения воды 647
 электрода 22
 ячейки 22, 32
 — выбор знака 32
 — зависимость от давления 41
 — — от концентрации 42—43
 — — от температуры 36
- Напряженность поля в тонких слоях 416, 809
- Нерста* уравнения 43, 47, 60, 183, 647
- Нулевая точка — см. Потенциал Липпмана
- Окисные слои 650, 652—654
- Пассивация 823
 анодным током 825
 — роль солевых слоев 825—826
 — время пассивации 825—828
 в присутствии окислителей 824
- Пассивирующий слой
 природа 797
 проводимость ионная 808—814
 — электронная 814—817
 распределение потенциала 811
 состав и структура 821—823
 схема перехода ионов 810
 толщина, теория 817—819
 — на разных металлах 819—821
- Пассивность металлов 796—844
- Перекись водорода
 восстановление 669—671
 и кислородный электрод 648—649
 каталитическое разложение 671—672
 окисление 649, 666—669
- Перенапряжение 30, 134
 активации 136, 409—410
 виды 135
 диффузии 135, 182
 — выявление 433, 437
 — без гомогенного равновесия 185—204
 — при избытке постороннего электролита 185—193
 — при конвекции 236—240
 — при наложении гомогенного равновесия 204—211
 — — переменного тока 230
 — при постоянном переносе через диффузионный слой 193
 — зависимость от времени в отсутствие конвекции 232—236
 — на электроде водородном 571—572
 — — металл/ионы металла 720—725
 — — — сферическом 214—216
 концентрационное 136, 182, 361, 409—410
 — разделение на составляющие 361—364
 кристаллизации 135, 261, 313
 — без замедленного образования зародышей 706—710
 — как часть общего 368—370
 — определение 452—453
 — при замедленном образовании зародышей 703—705
 — признаки 438

Перенапряжение

- общее 361, 366
- при гальваностатическом включении 380—388
- при замедленном переходе и диффузии 381—384
- — — переходе, диффузии и реакции 384—388
- при потенциостатическом включении 389—393
- разделение на составляющие 366—370
- омическое — см. Поляризация омическая
- перехода 135, 154
- в растворах с комплексными ионами 687—696, 700—703
- на электродах, жидких 675—686
- — — ионно-металлических 159—174
- — — окислительно-восстановительных 139—159
- — — твердых 696—700
- определение 447—451
- признаки 438
- при наличии химических стадий 170—174, 157—159
- при растворении ионных кристаллов 738—742
- при стадийном переходе 174—179
- с образованием комплексов 742—747
- с учетом потенциала 154—157, 169—170
- реакции 259—263
- выявление при наличии перенапряжения диффузии 435—437
- замедленной гетерогенной 274—277
- — гомогенной 264—274

Переносчики протонов 603

Переходное время 235, 384, 387—388

Пельтье

- теплота 141, 163
- эффект 36

Планка уравнение 74

Плотность тока 29

- выбор знака 29
- емкостная 373, 392
- истинная 431
- обмена 31, 136, 145—146
- зависимость от концентрации 469—473

Плотность тока

- обмена, методы и пределы измерений 458—462
- отдельных стадий 176
- перехода 373
- зависимость от времени 390
- — от концентрации 466—469
- на дисковом электроде 393
- предельная, зависимость от перемешивания 432—433
- диффузии 197
- — в отсутствие химической реакции 211—213
- — в присутствии фона 188
- — зависимость от времени 241—246
- — и реакции 365—366
- — на разных электродах 214—216, 584
- — при конвекции 223, 224, 244—246
- — при наличии химической реакции 213—214
- — при турбулентном течении 220
- реакции 269—276
- — критерии отличия 277—279, 432—435
- — зависимость от концентрации 279—281
- при кристаллизации, локальная 317, 357
- — изменение во времени 324
- — распределение 321—322
- — средняя, между параллельными ступенями роста 319—320
- — изменение во времени 325
- реакции, зависимость от времени 293—299

Поверхностно-активные ионы 107

Покрывающие слои

- проводимость 729—730
- нестехиометрические 749—757

Поликристаллические металлические

- осадки 718
- слои роста 715—717
- спиральный рост 718
- типы 719—720

Полукристаллическое положение атома 314

Поляризация 29—30, 780

- омическая 198, 409—412
- в отсутствие фона 412—414
- в присутствии фона 414—415

- Поляризация
 омическая, при наличии слоя осадка 415—417
 — признаки 439—442
 — составляющие 411—414
 сопротивление — см. Сопротивление поляризации
 химическая (Перенапряжение активации) 136, 409, 410
- Полярографическая кривая 252—256
 при замедленном переходе и диффузии 394—397
 форма при замедленной химической реакции 311—312
- Полярографический ток
 диффузионный 246—252
 реакции 299, 541
 — мгновенная плотность тока 301—303
 — — сила тока 306
 — с последующей химической стадией 300—302, 547—550
 — с предшествующей химической стадией 300, 541—547
 — средняя сила тока 308—311
- Полярографическое восст. 542—543
- Полярография 246
- Потенциал
 абсолютный 114—115
 — вычисление 120—124
 — определение 124—125
 активации 798
 асимметрии 94
 Биллитера 116—120
 — определение 116
 — теория 117—120
 внешний 24
 внутренний 24
 водородного электрода 42
 Вольта 24
 газового электрода, зависимость от давления 41—42
 Гальвани 24
 Гиббса 27
 десорбции 109, 598
 диффузионный 52, 70—76
 — подавление 76
 — уравнение Гендерсона 73—74
 — уравнение Планка 74
 диффузной части двойного слоя (ζ) 98, 114, 593
 Доннана 76—86
 зонды для измерения 418
 изобарно-изотермический 27, 32—36
- Потенциал
 ионно-металлического электрода 44—51
 Липпмана 109, 110
 — и абсолютный потенциал 114—115
 — методы определения 110—114
 мембранный 31, 90
 — на ионитах 86
 нормальный 43, 49—51, 61
 нулевого заряда — см. потенциал Липпмана
 окислительно-восстановительный 31
 — зависимость от концентрации 60
 — механизм установления 58
 — нормальный 61
 — органических систем 64—69
 пассивации 798
 поверхностный 25, 125
 полуволны 253—256
 равновесный 26—27, 31
 смешанный 779, 783—784
 стационарный 779
 Фладе 797—798
 химический 35
 электрода 24
 электрохимический 38—41
- Потенциальный барьер 148
- Потенциостат 389, 453—454
 «идеальный» 458
- Прямля* пограничный слой 218
- Предэлектролиз 578
- Произведение растворимости 731
- Пуассона* уравнение 96
- Пурбэ* диаграммы 787—788
- Реакция
 Гейровского 552, 558
 замедленная 261
 механизм 429
 перехода 133, 174, 178
 — предельные переходы 362, 367—369
 побочная 431
 порядок 159, 280, 281, 465—466
 — методы определения 271, 466—484
 разряда 551, 553—554
 рекомбинации 551, 554—557
 скорость, определение 451—452, 462—465
 Тафеля 551, 554—557
 Фольмера 551, 553—554

- Реакция
 электродная 28, 429—432
 — критерий отсутствия побочных процессов 431
 электрохим. десорбции 552, 558
- Редоксинитический эффект 397, 398
- Ряд напряжений 49
- Сверхполяризация 704
- Семихинон 67
- Солевой мостик 76
- Сопротивление
 диффузии 179, 226—227
 локальному току 792—795
 омическое между капилляром и электродом 392, 417—420
 кристаллизации 371
 перехода 179—180
 — при переменном токе 181
 — связь с током обмена 180
 поляризации 179, 370—372
 — водородного электрода 620
 реакции 179, 372
 — выделение из общего сопротивления 477
 — при замедленной гомогенной реакции 281—282
 — — гетерогенной реакции 282
- Табеля
 прямые 146
 уравнение 146, 168
 — выделения H_2 573
- Теория замедленного разряда 154
- Ток
 локальный 790
 обмена 31
 фарадеевский — см. Плотность тока перехода
- Транспассивное состояние 806
- Туннельный эффект 148
- Фактор
 симметрии — см. Коэффициент перехода
 шероховатости 652
- Фарадеевский
 ток — см. Плотность тока перехода
 импеданс — см. Импеданс фарадеевский
- Фарадеевское выпрямление 397
 высокого уровня 409
 схема включения аппаратуры 407
- Фарадей (единица измерения) 29
- Фарадея закон 29
- Ферми уровень 149
- Фика закон
 первый 186
 второй 227, 233, 390
- Фладе-потенциал 797—798
 зависимость от pH 799, 830
- Франка — Кондона принцип 151
- Хемосорбционные слои 817
- Хингидрон 65
- Цепь — см. Ячейка гальваническая
- Число
 Грасгофа 222
 Нуссельта 222
 переноса 70
 Прантля 222
 Рейнольдса 219
 стехиометрическое 621—622
- Шкала атомных весов 29
- Эйнштейна — Смолуховского закон 233
- Электрод(ы) 21
 амальгамные Bi/Bi³⁺ 685, 686
 — Cd/Ca²⁺ 184, 683, 686
 — Cd/[Cd(CN)₄]²⁻ 486, 694
 — Cs/Cs⁺ 686
 — Cu/Cu²⁺ 685, 686
 — Hg/Hg₂²⁺ 676
 — In/In³⁺ 686
 — K/K⁺ 685
 — Na/Na⁺ 685
 — Ph/Ph²⁺ 685, 686
 — Sn/Sn²⁺ 686
 — Tl/Tl⁺ 685, 686
 — Zn/Zn²⁺ 680, 686, 721
 — Zn/[Zn(CN)₄]²⁻ 691
 — Zn/[Zn(C₂O₄)₃]⁴⁻ 689
 — Zn/[Zn(NH₃)₃(OH)]⁺ 693
 — Zn/[Zn(OH)₄]²⁻ 688
 бромный 505
 бромсеребряный 57
 водородный 42, 63, 134, 263
 — нормальный 24, 44
 — — потенциал 43
 — степень заполнения 553, 556
 второго рода 35, 45, 56, 800
 газовый 41

Электрод(ы) 21

- дисковый 218
 иодосеребряный 57
 ионно-металлический (металл/ионы металла) 31, 44, 675
 — виды 44—45
 — нормальный потенциал 49, 50
 каломельный 57
 кислородный 646—674
 — потенциал без тока 647—648
 — — равновесный 647
 мембранный 95
 механизм электродной реакции, при замедленной адсорбции — десорбции 568—571, 672
 — — Фольмера — Гейровского 552, 562—568
 — — Фольмера — Тафеля 263, 591, 559—562
 ок. восп. 58—60
 — метиленовый голубой/лейкометиленовый голубой 523
 — нормальные потенциалы 61
 — формальдегид/метанол 540
 — Br_2/Br^- 505
 — $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 493
 — Cl_2/Cl^- 503
 — $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 533
 — $[\text{Cr}(\text{CN})_6]/[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 533
 — $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 534
 — $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 536
 — $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 60, 183, 490
 — $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 530
 — $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{4-}$ 531
 — $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ 157, 184, 262, 272, 526
 — $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 649, 669—671
 — I_2/I^- 472, 485, 506
 — IO_3^-/I_2 510
 — IO_3^-/I^- 510
 — $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 485, 495
 — $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 133, 157, 175, 209
 — $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 497—499
 — $\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}$ 60
 — $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 649, 662—669
 — $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 516
 — $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+$ 174, 513
 — $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 500
 — $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ 500
 — $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 536
 окисный 800, 801, 802

Электрод(ы) 21

- первого рода 45, 184, 486, 679—694, 721
 ртутный капельный 397, 398
 сравнения 24, 44
 стеклянный 91—95
 сурьмяный 58
 твердые, Ag/Ag^+ 699
 — $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ 185, 191, 204, 257—259, 700
 — $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 702
 — Cd/Cd^+ 190, 698
 — $\text{Cd}/[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 133
 — Cu/Cu^{2+} 698
 — Fe/Fe^{2+} 696
 — Zn/Zn^{2+} 696
 третьего рода 45
 хингидронный 64—67, 485, 518
 — нормальный потенциал 65
 — солевая ошибка 66
 эквивалентная схема для гальваностатического и потенциостатического включения 459
 — — общий случай 373, 459
 — — при наличии параллельных путей реакции 380
 — — при чистом перенапряжении перехода 181
 Электродные процессы
 механизм 568—571, 672—674
 периодические 837
 Электролиз 28
 Электрометр Липпмана 105
 Электропроводность удельная 414
 Электрохимическое равновесие 27
 Элемент
 локальный 790
 гальванический — см. Ячейка гальваническая
 Энергия
 адсорбция Н 608—609
 активации перехода 139—143, 159—164
 — решетки 709, 710
 свободная 27
 связи Ме—ОН 660
 Энтальпия реакции 36—37
 Энтропия
 реакции 36
 соотношение Больцмана 346
 Ячейка гальваническая 22
 уровни потенциала 23
 фазовая схема 40

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
224	рис. 74	a — при протекании тока; b — без тока.	a — без тока; b — при протекании тока.
295	3 сверху	$\int_0^x \operatorname{erf}$	$\int_0^x \exp$
332	14 сверху	$c_0 \neq 0$	$c_0 = 0$
456	10 снизу	$e^{\lambda^2 t}$	$e^{\lambda^2 t}$
583	14 снизу	катодное	анодное
605	11 снизу	перенапряжения	потенциала
640	16—17 сверху	выключения	включения
647	6 снизу	$\approx 1/P_{H_2O}$	≈ 1 .

Заказ 1205.